



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TRABAJO FINAL DE GRADO

Grado en Ingeniería Química

ESTUDIO DE LA MOVILIDAD DE MICROPARTÍCULAS DE ADSORBENTES EN MEDIOS POROSOS



Memoria – Anexos

Autor:	Alba Celeste Carreras Pérez
Director:	Vicenç Martí Gregorio
Co-Director:	Antonio Florido Pérez
Convocatoria:	Junio 2020

Resum

Les micro i nano partícules de ferro, i els seus òxids, són algunes de les partícules més emprades en la remediació d'aqüífers contaminats gràcies al seu poder d'adsorció de contaminants com els fosfats i el arsènic. És per aquesta raó que resulta determinant estudiar la seva mobilitat en un mitjà porós representatiu de l'aqüífer.

En el present projecte s'ha estudiat l'estabilitat de suspensions d'un adsorbent sonicat d'òxid-hidròxid de ferro (III) i la seva detecció mitjançant dispersió de llum en el rang visible. Posteriorment s'ha analitzat la dinàmica de transport d'aquestes partícules en un medi porós de sorra de sílex.

L'adsorbent de partida va ser un òxid-hidròxid de ferro comercial granular (OH-G), a partir d'el qual s'han obtingut quatre lots d'adsorbent sonicat, denominats OH-U, mitjançant l'aplicació d'un bany d'ultrasons. Els lots de l'1 al 3 es diferencien en el mètode de preparació dels mateixos, i en el lot 4 la mida de partícula és menor que a la resta.

Per caracteritzar la composició i morfologia de l'OH-U es van realitzar proves d'anàlisi de contingut de ferro i distribució granulomètrica, de la qual cosa es va obtenir que el contingut de ferro està al voltant d'un 40%, i la mida de partícula obtinguda per la sonicació de l'OH-G, està per sota dels 50µm.

Pel que fa a l'estabilitat de les suspensions, es van realitzar estudis variant la concentració de carboximetilcel·lulosa (CMC) com espessidor de les mateixes, aconseguint els millors resultats per a una concentració de 10 g/L, la qual va permetre una reducció menor al 10% de la senyal d'absorbància de la suspensió inicial en un període de 20 minuts. Amb aquestes suspensions estables es va dur a terme un estudi de linealitat entre les concentracions de les partícules i el senyal visible, que va indicar que concentracions inferiors a 0,4 g/L d'adsorbent es comportaven linealment.

Es va dur a terme el muntatge d'un sistema en línia de detecció de partícules a la sortida d'una columna de sorra, a través de la qual es van injectar les suspensions de partícules. Es van realitzar 4 assaigs d'injecció de suspensions de concentració 0,4 g/L d'adsorbent i 10 g/L de CMC, un d'ells emprant el lot 3 d'OH-U, i els altres 3 fent ús del lot 4 d'OH-U. D'aquests assajos es va comprovar la rellevància de la mida de partícula en l'estudi de mobilitat, ja que es va observar un millor comportament per al lot 4 (adsorbent sonicat i tamisat).

A partir de les dades experimentals obtingudes es van dur a terme simulacions mitjançant el programari MNMs, per establir el model de transport de partícules més apropiat d'acord a les interaccions establertes entre el medi porós i l'adsorbent.

El millor ajust es va obtenir del model *Straining*, el qual ha proporcionat informació bastant similar al comportament experimental, i, constata una major retenció de partícules per a l'assaig d'injecció del lot 3 de OH-U, per la seva major grandària de partícula, i a la mateixa vegada es verifica que la major retenció es produeix en el tram inicial d'injecció.

Finalment, s'ha comprovat que l'ús del software MNMs és una eina valuosa per facilitar i adquirir un major coneixement en matèria del transport de partícules en mitjans porosos, tot i que presenta algunes discrepàncies.

Resumen

Las micro y nano partículas de hierro, y sus óxidos, son algunas de las partículas más empleadas en la remediación de acuíferos contaminados gracias a su poder de adsorción de contaminantes como los fosfatos y el arsénico. Es por esta razón que resulta determinante estudiar su movilidad en un medio poroso representativo del acuífero.

En el presente proyecto se ha estudiado la estabilidad de suspensiones de un adsorbente sonicado de óxido-hidróxido de hierro (III) y su detección mediante dispersión de luz en el rango visible. Posteriormente se ha analizado la dinámica de transporte de estas partículas en un medio poroso de arena de sílex.

El adsorbente de partida fue un óxido-hidróxido de hierro comercial granular (OH-G), a partir del cual se han obtenido cuatro lotes de adsorbente sonicado, denominados OH-U, mediante la aplicación de un baño de ultrasonidos. Los lotes del 1 al 3 se diferencian en el método de preparación de los mismos, y en el lote 4 el tamaño de partícula es menor que en el resto.

Para caracterizar la composición y morfología del OH-U se realizaron pruebas de análisis de contenido de hierro y distribución granulométrica, de lo cual se obtuvo que el contenido de hierro está alrededor de un 40%, y el tamaño de partícula obtenido por la sonicación del OH-G, está por debajo de los 50µm.

En cuanto a la estabilidad de las suspensiones, se realizaron estudios variando la concentración de carboximetilcelulosa (CMC) como espesante de las mismas, consiguiendo los mejores resultados para una concentración de 10 g/L, la cual permitió una reducción menor al 10% de la señal de absorbancia de la suspensión inicial en un periodo de 20 minutos. Con estas suspensiones estables se llevó a cabo un estudio de linealidad entre las concentraciones de las partículas y la señal visible, el cual indicó que concentraciones inferiores a 0,4 g/L de adsorbente se comportaban linealmente.

Se llevó a cabo el montaje de un sistema on-line de detección de partículas a la salida de una columna de arena, a través de la cual se inyectaron las suspensiones de partículas. Se realizaron 4 ensayos de inyección de suspensiones de concentración 0,4 g/L de adsorbente y 10 g/L de CMC, uno de ellos empleando el lote 3 de OH-U, y los otros 3 haciendo uso del lote 4 de OH-U. De estos ensayos se comprobó la relevancia del tamaño de partícula en el estudio de movilidad, ya que se observó un mejor comportamiento para el lote 4 (adsorbente sonicado y tamizado).

A partir de los datos experimentales obtenidos se llevaron a cabo simulaciones mediante el software MNMs, para establecer el modelo de transporte de partículas más apropiado de acuerdo a las interacciones establecidas entre el medio poroso y el adsorbente.

El mejor ajuste se obtuvo del modelo *Straining*, el cual ha proporcionado información bastante similar al comportamiento experimental, y, constata una mayor retención de partículas para el ensayo de inyección del lote 3 de OH-U, debido a su mayor tamaño de partícula, y a su vez se verifica que la mayor retención ocurre en el tramo inicial de inyección.

Finalmente, se ha comprobado que el uso del software MNMs es una herramienta valiosa para facilitar y adquirir un mayor conocimiento en materia del transporte de partículas en medios porosos, aun cuando presenta algunas discrepancias.

Abstract

Micro and nano iron particles, and their oxides, are some of the most frequently used particles in the remediation of contaminated aquifers due to their capacity to adsorb contaminants such as phosphates and arsenic. It is for this reason that it is crucial to study their mobility in a porous medium representative of the aquifer.

The goal of this project was to study the stability of suspensions of a sonicated iron oxide-hydroxide adsorbent and its detection by visible light scattering. Subsequently, the transport dynamics of these particles in a porous sand medium have been analyzed.

The initial adsorbent was a commercial granular iron oxide-hydroxide (OH-G), from which four batches of sonicated adsorbent, called OH-U, were obtained by applying an ultrasonic bath. Batches 1 to 3 differ in preparation method, while in batch 4 the particle size is smaller than in the rest.

In order to characterize the composition and morphology of the OH-U, iron content analysis and particle size distribution tests were carried out, from which it was determined that the iron content was around 40%, and the particle size obtained by OH-G sonication was below 50µm.

In terms of the suspensions' stability, studies were carried out varying the concentration of carboxymethyl cellulose (CMC) as a thickener, obtaining the best results for a concentration of 10 g/L, which allowed a reduction of less than 10% of the absorbance signal of the initial suspension over a period of 20 minutes. Using these stable suspensions, a linearity study was carried out between the particles concentration and the visible signal; the results indicated that concentrations below 0,4 g/L of adsorbent behaved linearly.

An online particle detection system was assembled at the outlet of a sand column, through which the particle suspensions were injected. Four injection tests were conducted on suspensions with a concentration of 0,4 g/L of adsorbent and 10 g/L of CMC, one of them using batch number 3 of OH-U, and the other three using the fourth batch of OH-U. From these tests the relevance of the particle size from the mobility study was verified, since a better outcome was observed for batch number 4 (sonicated and sieved adsorbent).

From the experimental data obtained, simulations were run using the MNMs software, to establish the most accurate particle transport model according to the established interactions between the porous media and the adsorbent.

The Straining model provided the best fit, resulting in information quite similar to the experimental tendency; it also confirmed a highest particle retention for the third batch of OH-U injection test, due to its larger particle size, and it verified that the highest retention occurs in the initial injection section.

Finally, it has been proven that the use of MNMs software is a valuable tool to facilitate and acquire greater knowledge regarding the transport of particles in porous media, even though it presents some discrepancies.

Agradecimientos

En primer lugar, agradecer al director de este trabajo y mi tutor durante estos meses, Vicenç Martí, por su entera dedicación y disposición en el soporte, ayuda y revisión de este trabajo, sin el cual no habría sido posible su desarrollo, junto con el co-director, Antonio Florido. Gracias por vuestra dedicación durante todo este tiempo.

Por otra parte, agradecer al personal del grupo de investigación *Resource Recovery and Environmental Management (R2EM)*, por su gran ayuda desde el primer día y por su entera vocación de enseñanza. En especial, a Karina Torres-Rivero por su colaboración durante el apartado experimental, su orientación en la elaboración de este trabajo, y los momentos compartidos.

A mi familia, gracias por el apoyo incondicional, los mensajes de ánimo y los consejos durante esta etapa de culminación de mi carrera.

Por último, a todas esas personas que, aun en la distancia, estuvieron a mi lado con un mensaje de motivación y apoyo, este camino no habría sido tan fácil sin vuestro apoyo.

A todos y cada uno de vosotros, muchas gracias por hacer posible la realización de este trabajo.

Glosario

OH-G	Óxido-hidróxido de hierro granular
OH-U	Óxido-hidróxido de hierro sonicado, o sometido a baño de ultrasonido
CMC	Carboximetilcelulosa de sodio
MNMs	<i>Micro- and Nanoparticles transport, filtration and clogging Model-Suite</i>
PRB/PRBs	<i>Permeable Reactive Barriers</i> – Barreras reactivas permeables
C	Concentración de partículas en fase líquida
S	Concentración de partículas en fase sólida
S_{max}	Concentración máxima de coloides adheridas en fase sólida
t	Tiempo
η	Porosidad del medio/material
$\rho_b, \rho_{aparente}$	Densidad aparente del medio (arena)
v	Velocidad de Darcy
α	Dispersividad
D_{∞}	Coeficiente de difusión masiva
k_{att}, k_{det}	Coeficientes de adsorción/fijación y desorción/desprendimiento de partículas
f_{att}	Función dependiente del modelo de transporte de micro y nanopartículas
CFT	<i>Clean bed filtration</i>
A_{rip}, β_{rip}	Parámetros de ajuste del modelo de transporte “ <i>Ripening</i> ”
β_{str}	Parámetro de ajuste del modelo de transporte “ <i>Straining</i> ”
x	Longitud de la trayectoria de las partículas en el medio poroso
d_{50}	Tamaño medio del grano del medio poroso
$V_{conductos}$	Volumen de conductos
L_i, D_i	Longitud y diámetro del conducto “ <i>i</i> ”
$V_{columna}, L_{columna}$	Volumen vacío de la columna. Longitud de la columna
AAS	<i>Atomic absorption spectroscopy</i> – Espectrometría de absorción atómica
$m_{arena}, m_{matraz},$ $m_{matraz+arena},$ $m_{matraz+arena+agua}$	Masa de arena dentro del matraz, masa del matraz vacío, masa del matraz lleno de arena, masa del matraz lleno de arena y agua
V_{matraz}, V_{agua}	Volumen del matraz, volumen de agua dentro del matraz
$\rho_{agua}, \rho_{material}$	Densidad del agua, densidad del material
$m_{columna\ llena},$ $m_{columna\ vacía}$	Masa de la columna llena de arena, masa de la columna vacía
V_{muerto}	Volumen muerto o volumen de poros
t_{50}	Tiempo que se tarda en alcanzar la mitad del promedio de las medidas de absorbancia más altas

$V_{montaje}$	Volumen de poros del montaje experimental
q_{exp}	Caudal experimental
VP	Volumen de poros inyectado
η^*	Pseudo-porosidad obtenida por ajuste del software MNMs
$PM_{Fe}, PM_{Hidróxido}$	Peso molecular del hierro, peso molecular de hidróxido de hierro
$\% Fe_{OH-G}$	Porcentaje de hierro en el óxido-hidróxido de hierro granular
$\% Hidróxido_{OH-G}$	Porcentaje de hidróxido en el óxido-hidróxido de hierro granular
$m_{Fe_{real}}$	Masa real obtenida por análisis del contenido de hierro
$m_{OH-G_{analizada}}$	Masa de la muestra de óxido-hidróxido de hierro granular analizada
L1, L2, L3, L4	Lotes 1, 2, 3 y 4 de adsorbente OH-U
U.A.	Unidades de absorbancia
λ	Longitud de onda
m, b	Pendiente y término independiente de la ecuación de una recta

Índice

Resum	i
Resumen	ii
Abstract.....	iii
Agradecimientos	v
Glosario.....	vii
1. Introducción	11
1.1 OBJETIVOS DEL TRABAJO.....	12
1.2 ALCANCE DEL TRABAJO	13
1.3 ANTECEDENTES.....	13
2. Marco Teórico	15
2.1 CONTAMINACIÓN DE AGUAS SUBTERRÁNEAS	15
2.2 APLICACIÓN DE MICRO Y NANOPARTÍCULAS EN REMEDIACIÓN DE AGUAS SUBTERRÁNEAS	16
2.3 USO DEL HIERRO EN REMEDIACIÓN DE AGUAS SUBTERRÁNEAS	16
2.3.1 Antecedentes de la aplicación del hidróxido de hierro	18
2.4 MODELOS DE TRANSPORTE DE PARTÍCULAS	19
2.4.1 Clean bed filtration.....	21
2.4.2 Deposición lineal.....	22
2.4.3 Blocking.....	22
2.4.4 Ripening.....	22
2.4.5 Straining.....	23
3. Materiales y Metodología Experimental	27
3.1 REACTIVOS	27
3.1.1 Sólido adsorbente granular.....	27
3.1.2 Agua desionizada	27
3.1.3 Otros reactivos	28
3.2 EQUIPOS.....	28
3.2.1 Analizador de tamaño de partícula y determinación de contenido de hierro.....	28
3.2.2 Espectrofotómetro UV-VIS.....	29
3.2.3 Dispensor y Agitador.....	31
3.2.4 Balanza Analítica	32
3.2.5 Baños de ultrasonido.....	32
3.2.6 Centrifugadora	33
3.2.7 Estufa	34
3.2.8 Tamizadora digital electromagnética	34
3.2.9 Otros aparatos y material fungible	35
3.3 MONTAJE EXPERIMENTAL PARA EL TRANSPORTE DE PARTÍCULAS	35
3.3.1 Celda de flujo tipo Z.....	37
3.3.2 Columna.....	38
3.4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	39
3.4.1 Preparación de una solución madre concentrada de 10 g/L de carboximetilcelulosa (CMC)	39
3.4.2 Obtención de los lotes de adsorbente sonificado (OH-U).....	39
3.4.3 Caracterización del sólido OH-U	41
3.4.4 Optimización de la estabilidad de las suspensiones de adsorbente OH-U	42
3.4.5 Selección de longitud de onda	44
3.4.6 Estudio del intervalo de linealidad.....	44

3.4.7 Preparación de la solución de trazador.....	45
3.4.8 Calibración de la bomba peristáltica.....	46
3.4.9 Caracterización de la columna	46
3.4.10 Ensayos de trazador.....	47
3.4.11 Estudio de transporte de partículas	51
3.4.12 Software de simulación de transporte de partículas (MNM)	52
4. Resultados.....	53
4.1 ESTUDIO DE GRANULOMETRÍA DEL OH-U	53
4.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	54
4.3 ESTABILIDAD DE LAS SUSPENSIONES DE ADSORBENTE OH-U	55
4.4 INTERVALO DE LINEALIDAD	58
4.4.1 Selección de longitud de onda	60
4.5 CARACTERIZACIÓN DE LA COLUMNA	61
4.5.1 Ensayos de trazador	62
4.6 MODELADO DE ENSAYOS DE TRAZADOR CON COLUMNA	69
4.7 ESTUDIO DE TRANSPORTE DE PARTÍCULAS.....	73
4.7.1 Columna 1.....	73
4.7.2 Columna 2.....	75
4.7.3 Condiciones de los ensayos de transporte de partículas	76
4.8 MODELADO DE ENSAYOS DE TRANSPORTE DE PARTÍCULAS CON MNMS.....	77
4.8.1 Normalización de concentraciones inyectadas e inputs.....	77
4.8.2 Modelado de ensayos de partículas en columna 1.....	78
4.8.3 Modelado de ensayos de partículas en columna 2.....	79
4.9 COMPARATIVA DE ENSAYOS DE TRANSPORTE DE PARTÍCULAS.....	82
5. Análisis del Impacto Ambiental.....	87
5.1 IMPACTO DEL PROYECTO	87
5.2 IMPACTO DE MATERIALES Y REACTIVOS	87
5.2.1 Adsorbentes OH-G y OH-U.....	88
5.2.2 Residuos líquidos: Soluciones de nitrato de sodio o CMC.....	88
5.2.3 Residuos materiales contaminados.....	88
5.3 IMPACTO DE EMISIONES	88
Conclusiones.....	91
Evaluación Económica.....	93
MATERIAL FUNGIBLE	93
MATERIAL INVENTARIABLE	94
SERVICIOS EXTERNALIZADOS.....	95
RECURSOS HUMANOS	96
Bibliografía.....	99
Anexo A.....	103
Anexo B.....	105
Anexo C.....	106
Anexo D	107
Anexo E.....	109

1. Introducción

El agua subterránea es una de las fuentes más abundantes de agua dulce del planeta, por lo cual sirve de abastecimiento para gran parte de la población antes que el agua presente en lagos, embalses y glaciares.

Este tipo de fuente acuífera se ve naturalmente tratada ya que el suelo filtra ciertas partículas contaminantes que pueden estar presente en ella, pero existen químicos naturales e inducidos por actividad humana que pueden encontrarse finalmente en este tipo de agua, causando su contaminación.

La contaminación de aguas subterráneas es en gran parte resultado de la actividad humana, y se produce en áreas donde su uso es elevado y existe una gran densidad de población. Los contaminantes de las aguas subterráneas pueden ser de carácter inorgánico, orgánico y microbiológico, y se introducen en este medio ya sea por filtración en el suelo o directamente por vertido de los mismos en aguas superficiales.

Este tipo de polución, por tanto, deriva en una baja calidad de agua destinada al consumo humano o animal, pérdida de suministro de agua, elevados costes de limpieza y de suministros alternativos de agua, y, sobre todo, potenciales problemas de salud como hepatitis, cólera, giardiasis, entre otros (U. S. Environmental Protection Agency 2015).

Un caso específico de contaminación son los metales. Desafortunadamente, las aguas subterráneas disuelven metales a medida que fluyen por el suelo, y por ende se pueden producir altas concentraciones de los mismos que resulten perjudiciales para su ingesta. Asimismo, actividades urbanas, la agricultura, vertidos industriales y el manejo de desechos pueden afectar la calidad de agua subterránea (Waller 1982).

Las tecnologías de remediación aplicables a las aguas subterráneas son generalmente métodos ex situ, los cuales son bastante costosos, no siempre son completamente efectivos o el tiempo requerido es muy grande, por lo cual muchas comunidades escogen no realizar la descontaminación (Yao, Habibian, and O'melia 1971).

Así pues, las potenciales soluciones que involucran métodos de tratamiento in situ han generado mayor interés a lo largo del tiempo, ya que no solamente son menos costosos, sino que también son menos agresivos con el medio ambiente.

Una de las metodologías in situ más recientes y relevantes involucra la inyección de suspensiones de micro y/o nanopartículas en la zona afectada, para proceder a la eliminación del agente contaminante, generalmente por adsorción o reducción del mismo.

La remediación por inyección de suspensiones de partículas se puede dividir en 4 fases. La primera constituye la fase pre-inyección, en la cual se llevan a cabo estudios de caracterización del medio y las partículas, estudios de reactividad, estabilidad y movilidad a nivel de laboratorio. Seguidamente, se tiene la fase de inyección en escala piloto, la cual engloba la monitorización del contaminante y de la movilidad de las partículas durante la inyección para observar si se alcanzan la localización y la concentración deseadas. El objetivo de esta fase es demostrativo.

Posteriormente, se tiene la fase de recuperación del sistema, en la cual se lleva a cabo una inyección a escala completa y se sigue monitorizando el contaminante hasta su eliminación a un valor objetivo en el emplazamiento.

Por último, la fase final es la denominada monitorización del éxito o fase de estacionario a largo plazo, durante la cual se realizan monitorizaciones exhaustivas para comprobar el éxito de la remediación aplicada (*Oughton et al. 2015*).

A nivel de laboratorio se pueden realizar muchos procedimientos relacionados a las fases descritas anteriormente, en concreto, el presente trabajo está más relacionado con la primera fase, ya que se realizarán estudios de caracterización del sólido, se analizará la estabilidad de las suspensiones, y se realizarán ensayos de inyección a escala de laboratorio para comprobar la movilidad y concentración de las partículas.

A lo largo de este trabajo no se emplearán aguas contaminadas ni contaminantes puros, sino que se estudiará la posible aplicación de micropartículas de óxido-hidróxido de hierro (III) para remediar acuíferos subterráneos, tomando únicamente como punto de análisis la movilidad de dichas partículas durante la inyección, y su interacción con el medio poroso a través del que circulan.

Es necesario comentar que estas micropartículas de hierro se introducen voluntariamente en el medio ambiente, en la mayoría de los casos, pero también existe la posibilidad de que estas partículas se encuentren en el medio como contaminantes, lo cual no es un escenario deseado. Por tanto, el estudio de la movilidad a través de un medio poroso puede resultar útil para analizar su retención y/o movilidad.

1.1 Objetivos del trabajo

El objetivo principal del presente trabajo es adquirir y afianzar el conocimiento de los fenómenos que rigen el transporte de micropartículas en medios porosos, a partir de ensayos de inyección de suspensiones de un adsorbente de óxido-hidróxido de hierro (III), y el modelado unidimensional de los datos experimentales con el software MNMs.

Los objetivos específicos son los siguientes:

- Obtener partículas micrométricas de adsorbente a partir del sólido granular comercial mediante baños de ultrasonido y dispersión.
- Caracterizar el sólido adsorbente sonicado mediante un estudio de distribución granulométrica y un análisis de contenido de hierro.
- Analizar la estabilidad de las suspensiones de OH-U variando la concentración de carboximetilcelulosa para definir la concentración más favorable.
- Obtener y definir un intervalo de linealidad entre la absorbancia del sólido adsorbente y la concentración del mismo en suspensión.
- Caracterizar el montaje experimental a partir de ensayos de inyección de trazador para conocer y definir parámetros relevantes al estudio del transporte de partículas.
- Identificar y atribuir el modelo de transporte de partículas en medios porosos más apropiado para los ensayos experimentales, utilizando el software MNMs desarrollado por un grupo de investigadores de la Università di Torino.

- Estudiar la influencia del tamaño de partícula en las interacciones establecidas entre el medio poroso y el sólido adsorbente.

1.2 Alcance del trabajo

El presente trabajo abarca el estudio de la estabilidad de suspensiones de adsorbente de hierro sonicado que se preparan en el laboratorio, y, además se incluye el análisis de los fenómenos que rigen el transporte de micropartículas en un medio poroso.

En este proyecto no se investiga acerca del comportamiento del adsorbente respecto a ningún contaminante en concreto, ni se incluye el estudio de isothermas ni cinéticas de adsorción, ya que estos aspectos han sido estudiados en trabajos previos.

El trabajo se centra en el estudio de la movilidad de las micropartículas obtenidas del adsorbente granular comercial, y se rige mayormente por los objetivos planteados anteriormente.

1.3 Antecedentes

Este trabajo final de grado se realiza dentro del proyecto NANOREMOV (CGL2017-87216-C4-3-R), el cual abarca el estudio simultáneo de los procesos de movilidad y reactividad de nanopartículas en medios porosos para la eliminación y recuperación de contaminantes en aguas, y ha estado financiado por el Ministerio Español de Ciencia, Innovación y Universidades, y por fondos del FEDER (Fondo Europeo de Desarrollo Regional) de la Unión Europea.

2. Marco Teórico

2.1 Contaminación de aguas subterráneas

Los acuíferos subterráneos representan la mayor fuente de agua destinada para el consumo humano en Europa, gracias a su calidad natural y disponibilidad. La percolación del agua a través del subsuelo tiene un efecto positivo debido a una combinación natural de procesos microbiológicos, filtración, adsorción y reacciones químicas.

El porcentaje de aguas subterráneas empleadas para suministrar agua potable es de un 65% en Francia, 72% en Alemania, 84% en Suiza y más de 90% en Austria (*Kobus 2000*).

Los suelos y aguas subterráneas son ambientes bastante vulnerables a la contaminación debido al crecimiento de la industrialización, el almacenamiento y transporte de sustancias peligrosas, actividades intensivas de agricultura, entre otros.

Todas estas actividades generan un deterioro considerable de la calidad del agua subterránea, causando a su vez efectos que pueden ser irreversibles o bastante complicados o costosos de recuperar. Por lo tanto, la polución del agua subterránea es un problema ambiental bastante importante.

Para el año 2011 se estimaban unos 20000 sitios contaminados en Europa que necesitaban ser remediados, frente a otros potenciales 350000 puntos de contaminación identificados por la Agencia Europea de Medio Ambiente (*European Environmental Agency 2000*).

En comparación a Europa, para el mismo año se estimaban entre 235000 y 355000 zonas afectadas que requerían remediación en los Estados Unidos. Hasta el año 1992 la tecnología predominante para combatir esta polución era una combinación de bombear y tratar el agua contaminada (*Mueller et al. 2012*).

Debido a los elevados costes y el largo tiempo requerido para la implementación de este tratamiento *on-site*, se han introducido tecnologías basadas en el uso de barreras permeables y, recientemente, partículas en zonas reactivas (*Mueller et al. 2012*).

Una de las mayores problemáticas de la contaminación de aguas subterráneas está vinculada a la acumulación de metales pesados como el zinc, cobre, níquel, plomo, cromo, y otros elementos como el arsénico. Estos elementos son algunos de los contaminantes más comunes del agua, pueden ser tóxicos en concentraciones muy bajas, y derivan de actividades industriales como la minería, refinería, producción textil, entre otras (*Akpor and Muchie 2010*).

Estos metales generan graves problemas ambientales, de salud e intoxicaciones por bajas ingestas de los mismos, ya que no son materias biodegradables, y, por el contrario, se acumulan en los seres vivos que los ingieren indirectamente generando una acumulación (*Akpor and Muchie 2010*).

La eliminación de estos metales se realiza actualmente por precipitación química, filtración de membranas, intercambio iónico, adsorción, entre otros. Ahora bien, la adsorción ha sido un método de gran interés en los últimos años ya que se ha comprobado su coste moderado y buena eficiencia, ofreciendo una rápida cinética y abarcando la eliminación de una gran cantidad de contaminantes (*Fu and Wang 2010*).

2.2 Aplicación de micro y nanopartículas en remediación de aguas subterráneas

El amplio desarrollo de la nanotecnología en los últimos años ha conducido a un incremento de la investigación e implementación de nanopartículas en diferentes áreas. A pesar de que, durante su vida útil pueden acabar en el medio ambiente y derivar en contaminación debido a su toxicidad y, en algunos casos, por llevar contaminantes, existe una variedad de estas nanopartículas que se ha concebido como agente de remediación, principalmente para aguas subterráneas.

Algunas de las partículas que han sido estudiadas para este tipo de aplicación son las zeolitas, óxidos de calcio, óxidos de hierro y partículas bimetálicas de combinaciones con hierro. Sin embargo, las partículas de hierro elemental y sus óxidos son las usadas con mayor frecuencia para la remediación de aguas subterráneas en la actualidad (*Karn, Kuiken, and Otto 2009*).

Las micro y nanopartículas se inyectan en sitios contaminados en forma de suspensiones coloidales, las cuales consisten en partículas finas dispersadas en un medio continuo, generalmente acuoso, con reactivos para evitar la aglomeración y sedimentación prematura del sólido (*Kretzschmar et al. 1999*).

Las partículas de escala nanométrica son significativamente más reactivas que cualquier otro tipo de partículas de mayor tamaño, basado en su mayor superficie específica, lo que a su vez les permite migrar dentro del subsuelo y realizar remediación activa de zonas contaminadas y la fuente de dicha contaminación (*Mueller et al. 2012*).

Estas propiedades han conducido a un incremento considerable en el uso de micro y nanopartículas en la remediación de aguas subterráneas en Estados Unidos, y también en Europa, aunque en un menor grado de avance. En el año 2011, en Europa solamente se habían llevado a cabo 3 remediaciones a gran escala haciendo uso de nanopartículas de hierro elemental, en comparación a Estados Unidos donde ya se había establecido este método de tratamiento como la tecnología más empleada (*Mueller et al. 2012*).

Así pues, con el fin de poder aprovechar al máximo la aplicación de las nanopartículas en la remediación del subsuelo, es conveniente comprender, modelar y analizar el transporte y acumulación de suspensiones coloidales en medios poroso saturados como los acuíferos subterráneos. De esta manera se puede estimar el comportamiento de la distribución de partículas en ensayos a pequeña y gran escala.

2.3 Uso del hierro en remediación de aguas subterráneas

El uso de nanopartículas de hierro en estado elemental para la descontaminación de aguas subterráneas es un método de remediación *in-situ* cuyo principio se basa en el carácter reductivo de dicho metal. Esta propiedad permite disminuir el estado de oxidación del contaminante, formando una materia menos tóxica o menos soluble (*Klimkova et al. 2008*).

Por otra parte, gracias a la capacidad de adsorción del hierro y sus óxidos, éstos pueden ser usados tanto en deshalogenación de hidrocarburos clorados, así como también en la remoción de metales pesados de aguas subterráneas (*Klimkova et al. 2008*).

Desde hace unos años, una de las tecnologías de remediación que más ha generado interés es el uso de barreras reactivas permeables en el subsuelo (PRBs por sus siglas en inglés), pues muestra un

potencial para disminuir la propagación de contaminantes que han mostrado resistencia ante otros métodos de limpieza.

La mayor parte de estas barreras PRB emplean partículas de hierro granular como el medio reactivo para convertir contaminantes gracias a su capacidad reductiva y de adsorción. Esta barrera se construye excavando parte del terreno y se coloca en el área del subsuelo donde fluye una columna de agua contaminada. Esta corriente pasa a través de la PRB por el gradiente natural existente, y se obtiene el agua tratada por el otro costado, tal y como se muestra en la Figura 2.1 (Powell et al. 1998).

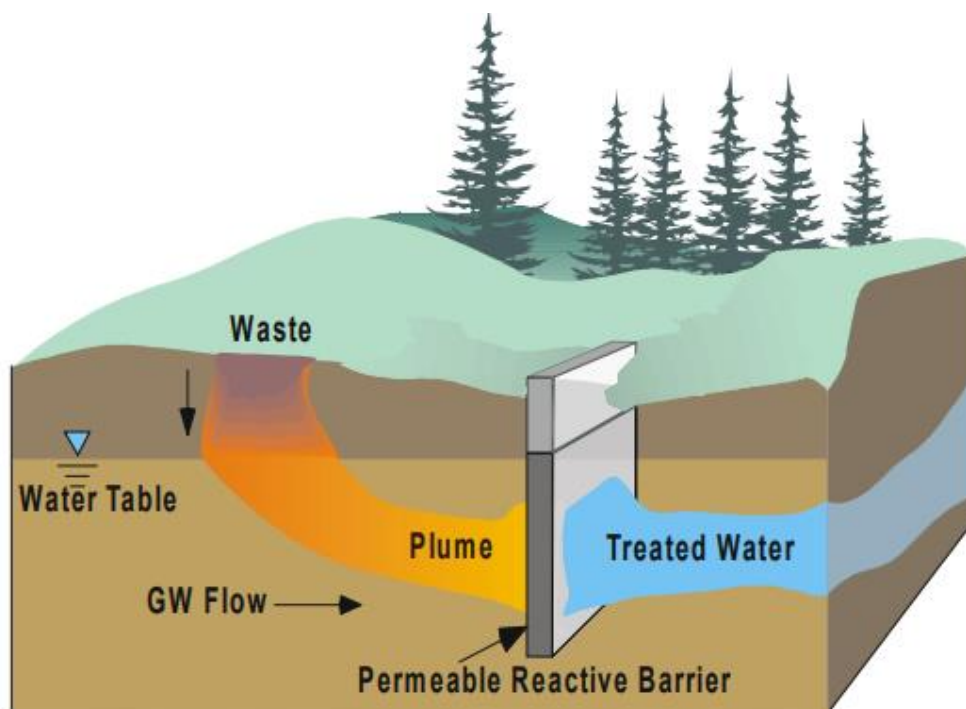


Figura 2.1: Ejemplo de tratamiento de agua subterránea contaminada mediante una barrera reactiva permeable (PRB). Fuente: (Powell et al. 1998).

Sin embargo, las limitaciones de instalación y construcción han restringido la aplicabilidad de esta tecnología en algunos casos, puesto que involucran costes elevados de excavación, y este proceso se dificulta en ciertos terrenos y limita la profundidad de introducción de la barrera a unos 30-40 m, lo que dificulta el tratamiento de aguas contaminadas más profundas.

Además, las PRB enfocan su método de acción al acuífero contaminado y excluyen el tratamiento directo de la fuente de contaminación. Asimismo, el rendimiento a largo plazo de esta metodología aun es debatible ya que los complejos procesos que ocurren en ella, pueden acabar en precipitación de minerales, crecimiento de biomasa, y por tanto se ve afectada su reactividad y permeabilidad tras la instalación (Zolla, Sethi, and Di Molfetta 2007).

Para mejorar algunas de las limitaciones que presentan las PRBs, Zhang y colaboradores (Zhang, Wang, and Lien 1998) propusieron el uso de nanopartículas de hierro elemental como alternativa frente al hierro granular empleado en las PRBs, ya que gracias a su menor tamaño se puede dispersar mediante inyección en suspensiones acuosas, para así tratar de cerca la fuente contaminante. En esta nueva aplicación se inyecta una suspensión que crea una zona reactiva *in-situ*.

La implementación de micropartículas y nanopartículas de hierro en los métodos de remediación presentan ventajas sobre el uso de partículas macroscópicas ya que existe una mayor reactividad implícita asociada a su mayor superficie específica, y también poseen una mejor movilidad en medios porosos.

Es por ello que se han realizado diversos estudios de inyección de micro y nanopartículas de hierro a nivel de laboratorio y en experimentos piloto, para argumentar la aplicabilidad de esta metodología en eliminación de ciertos contaminantes.

Stepanka Klimkova y una serie de investigadores de la Universidad Técnica de Liberec (República Checa) han comprobado el uso fiable de nanopartículas de hierro como agente reductor para remediaciones *in-situ* de sitios contaminados por etenos clorados o cromo hexavalente, mediante experimentos piloto realizados con muestras provenientes de 7 localidades contaminadas en Europa (Klimkova et al. 2008).

De igual forma, también se han propuesto e investigado partículas de hierro de tamaño micrométrico para estos tratamientos *in-situ*, encontrando resultados favorecedores para éstas y las nanopartículas en la degradación de la mayor parte de contaminantes orgánicos encontrados en acuíferos. Sin embargo, aunque las nanopartículas muestran una cinética de degradación mayor a la de las micropartículas, también poseen una menor vida útil puesto que se consumen en reacciones no deseadas (Tosco et al. 2014).

2.3.1 Antecedentes de la aplicación del hidróxido de hierro

En el año 2018, Berta Ferrer estudió en su trabajo final de grado la aplicación de partículas de óxido-hidróxidos de hierro en la recuperación de fosfatos de aguas residuales, lo cual puede aplicarse también a aguas subterráneas. Este tipo de material (hidróxido de hierro granular) tiene una aplicación común en el tratamiento terciario de contaminantes en aguas residuales.

Los resultados argumentan que este procedimiento es viable ya que se produce una correcta adsorción de los fosfatos (contaminante) por parte de las partículas de hierro, y que a su vez es posible recuperar dichos contaminantes mediante desorción por variación de pH y precipitación con hidróxido de calcio (Ferrer O. 2018).

Otro trabajo final de grado en 2018, estudió la adsorción de arsénico (V) en agua subterránea mediante partículas de óxido-hidróxido de hierro de diferente diámetro. De este proyecto se obtienen resultados favorables que sostienen la viabilidad del uso de micro y nanopartículas para la eliminación de arsénico (V), en concreto se consiguió una mejor cinética para la forma nanométrica, pero la adsorción se produce mejor en la forma micrométrica (Ginesta G. 2018).

Finalmente, es bastante notorio como el uso de micro y nanopartículas de hierro está teniendo un amplio campo de investigación en la implementación y desarrollo de tecnologías de remediación *in-situ* de acuíferos subterráneos contaminados por metales pesados y materia orgánica.

El estudio de todas estas aplicaciones de adsorción y carácter reductor asociados al hierro metálico son esenciales para su inyección en el subsuelo en forma de suspensiones acuosas, pero también es indispensable estudiar los fenómenos y modelos que rigen la movilidad de las partículas en un medio poroso, ya que, sin el correcto transporte de las mismas, la remediación de acuíferos no tendría lugar.

2.4 Modelos de transporte de partículas

En esta sección se reseñan los principios y fenómenos que rigen el transporte de micro y nanopartículas en medios porosos. A partir de estos modelos, y, con algunas simplificaciones adicionales, se realizan las simulaciones en el software MNMs para prever el comportamiento de las partículas durante su movilidad.

Durante la dispersión y transporte en aguas subterráneas, las nanopartículas están sujetas a diversos procesos (filtración, straining, deposición, agregación fisicoquímica, etc.) debido a atracciones e interacciones establecidas entre sí mismas y, con la superficie de los granos del medio poroso a través del cual se mueven, tal y como se muestra en la Figura 2.2.

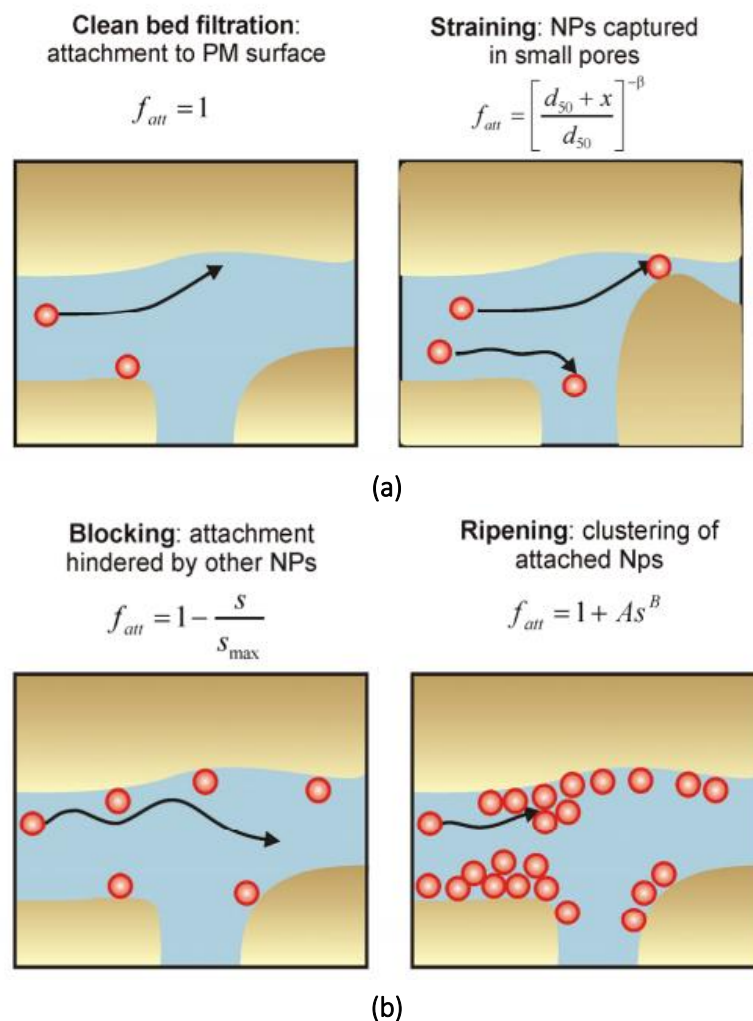


Figura 2.2: Fenómenos de retención de partículas a escala de poro. d_{50} es la media del tamaño de grano del medio poroso; x es la distancia recorrida desde el punto de entrada; β , A , B son parámetros de ajuste. Fuente: (Bianco et al. 2017)

Los fenómenos de straining están influenciados por interacciones fisicoquímicas y pueden ser procesos reversibles, mientras que la filtración es típicamente un mecanismo irreversible. Como las micro y nanopartículas son significativamente más pequeñas que los poros del medio por el cual fluyen, es probable que la retención mecánica de agregados sea el fenómeno predominante en comparación a la filtración (Tosco et al. 2014).

El transporte de micro y nanopartículas en medios porosos en la escala de Darcy (macro) se pueden describir, generalmente, mediante una ecuación modificada de dispersión por advección que toma en consideración los intercambios de masa entre la fase sólida y líquida debido a interacciones físicas y químicas, la cual se muestra a continuación.

$$\eta \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_b \cdot \frac{\partial S}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial C}{\partial x} - \eta \cdot (\alpha \cdot v + D_{\infty}) \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (2.1)$$

$$\rho_b \cdot \frac{\partial S}{\partial t} = \eta \cdot k_{att} \cdot f_{att} \cdot C - \rho_b \cdot k_{det} \cdot S \quad (2.2)$$

Donde C es la concentración de partículas en fase líquida, S es la concentración de partículas en fase sólida, t denota tiempo, η es la porosidad del medio poroso, ρ_b es la densidad aparente del medio, v es la velocidad de Darcy, α es la dispersividad, D_{∞} es el coeficiente de difusión masiva, k_{att} y k_{det} son coeficientes de fijación/adsorción y desprendimiento/desorción de las partículas, y, por último, f_{att} es una función dependiente del proceso o procesos que se describen con más detalle en las siguientes secciones (Ver Figura 2.2).

La primera ecuación (2.1) representa el balance másico en fase líquida, mientras que la segunda (2.2) es el balance másico en fase sólida y además es una forma generalizada del modelo descriptivo de fijación y desprendimiento de coloides, y es la expresión base empleada para modelar el transporte de partículas en el software MNMs (*Tosco, Bianco, and Sethi 2018*).

El parámetro de dispersividad constituye uno de los factores más importantes en la modelización del transporte de solutos en medios porosos. En la actualidad su estimación requiere un considerable esfuerzo experimental, ya que depende de diversos factores como la naturaleza del medio, las partículas transportadas, entre otros. Por tanto, su valor se deriva de ajustes y curvas experimentales de ensayos específicos de transporte de partículas (*Álvarez-Benedí et al. 1998*).

Los mecanismos que controlan el transporte de nano y micropartículas son los mismos indistintamente de la escala (unidimensional, radial o tridimensional), y por consiguiente pueden ser determinados a escalas pequeñas (normalmente experimentos en columnas) y luego se aplica a mayores escalas (radial o tridimensional) (*Bianco et al. 2017*).

El comportamiento del fenómeno dinámico de deposición y liberación entre partículas y medio poroso, es variable de acuerdo a la etapa de deposición durante la inyección. Durante la deposición inicial, prácticamente ninguna partícula se une a la superficie de los granos sólidos y, por tanto, los aglomerados coloidales no influyen en la energía de interacción.

Por el contrario, en fases más avanzadas de la deposición existe una cantidad significativa de partículas que se encuentra asentada en el medio poroso, y, por ende, ésta influye en la cinética de retención, ya que el “colector” ahora son tanto el medio como las partículas depositadas. Es también importante resaltar que la presencia de la capa de partículas adsorbidas puede intervenir en el control del transporte de las mismas (*Torkzaban et al. 2012*).

Este fenómeno de formación de agregados y acumulación de cantidades significativas de partículas en los intersticios del medio pueden llegar a aumentar la presión a través de la columna, reducir la permeabilidad y la porosidad del medio. Sin embargo, este trabajo final de grado no considera estos aspectos en las simulaciones de MNMs realizadas.

Durante el transporte de partículas tienen lugar diferentes mecanismos, dependiendo de la naturaleza y energía de las interacciones partícula-partícula y partícula-colector. Se han identificado 5 mecanismos de deposición de partículas o coloides en medios porosos: filtración en lecho limpio, deposición lineal, bloqueo (*blocking*), maduración (*ripening*) y esfuerzo (*straining*).

A continuación, se detallan un poco más estos mecanismos, y en el trabajo se discutirá acerca del que describa más adecuadamente los ensayos experimentales. En la Figura 2.3 se muestra una clasificación estimada de los mecanismos de deposición coloidal de acuerdo al tipo de interacción que tiene lugar.

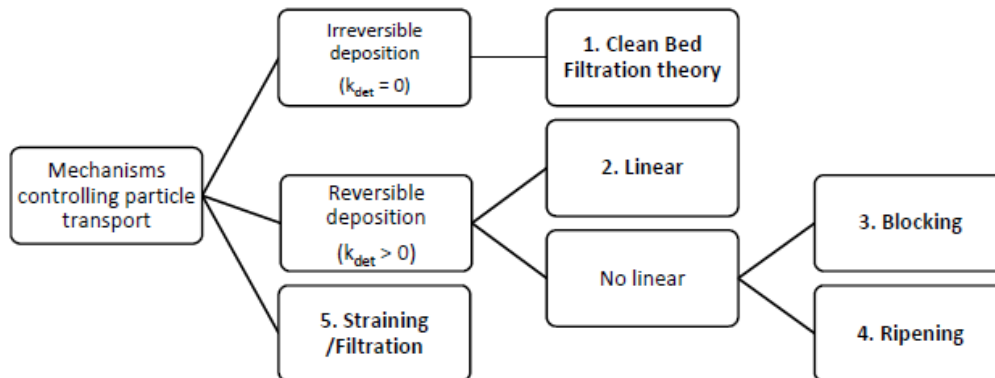


Figura 2.3: Clasificación de mecanismos de deposición coloidal de acuerdo al tipo de interacción. Fuente: (Coloma González 2018)

2.4.1 Clean bed filtration

La filtración en lecho limpio (CFT: *Clean bed filtration*), también denominada teoría clásica de filtración coloidal, es un mecanismo de deposición coloidal que fue desarrollado en la década de 1970 para predecir la tasa de eliminación de partículas en los sistemas de tratamiento de agua por filtración.

La premisa de esta teoría es que el transporte macroscópico puede ser inferido desde un análisis mecánico del transporte de partículas dentro de un solo espacio de poros, y, por tanto, no incluye la posible influencia de la estructura y las uniones grano-grano de un medio poroso (Nelson and Ginn 2007).

Esta teoría parte de la suposición de que las partículas colisionan y posteriormente forman una retención de coloides en interfaz sólido-líquido (Figura 2.2 (a)). Asimismo, este mecanismo considera una cinética de fijación de primer orden, mientras que el desprendimiento se supone despreciable. Por lo tanto, la interacción producida es irreversible (Tosco 2009).

Para este modelo, el término f_{att} de la ecuación (2.2) toma un valor igual a la unidad, ya que describe esencialmente la unión o fijación de las partículas a la superficie del medio poroso. Así pues, asumiendo este valor igual a uno, la concentración de coloides retenidas en el medio poroso disminuye exponencialmente con la profundidad (Bradford and Bettahar 2006).

Con el tiempo se ha mostrado que esta teoría no es apropiada en muchos casos, ya que se observan comportamientos no lineales de cinéticas de deposición y efectos de tipo *blocking* o *ripening*, lo cual no puede ser descrito por la CFT.

2.4.2 Deposición lineal

El mecanismo de deposición lineal de coloides se rige por los mismos principios de la teoría clásica de filtración, pero en este caso en concreto no se considera despreciable la tasa de desprendimiento de partículas. Por lo cual, las interacciones consideradas en este modelo son de tipo reversible (*Coloma González 2018*).

Para este modelo, el término f_{att} de la ecuación (2.2) toma un valor igual a la unidad. Los cálculos vinculados a este modelo se realizan considerando que la tasa de deposición es independiente de coloides previamente adheridas.

Sin embargo, esta asunción es solamente válida para etapas y tasas iniciales de deposición, es decir, cuando las partículas se unen a colectores libres, ya que el modelo es aplicable cuando se considera que las energías de interacción partícula-partícula y partícula-colector son bastante similares, y, por tanto, la deposición no se ve afectada por la cantidad de partículas depositadas (*Tosco et al. 2014*).

2.4.3 Blocking

El *blocking*, también llamado enfoque Langmuir, es un mecanismo de tipo no lineal que describe la retención de partículas cuando las energías de interacción partícula-partícula son de tipo repulsivo (Figura 2.2 (b)). Este comportamiento conlleva a que las partículas depositadas inhiban la futura deposición de coloides suspendidas en las inmediaciones del área superficial de grano donde se encuentran (*Tosco et al. 2014*).

Este tipo de modelo asume que la tasa de deposición inicial de coloides es independiente de otras partículas previamente unidas. Sin embargo, esta suposición solamente es válida, al igual que para el mecanismo lineal, para etapas iniciales de la deposición donde la unión se realice a colectores libres.

La tasa de deposición puede disminuir considerablemente a medida que las partículas comienzan a acumularse y se desarrollan las fuerzas repulsivas que limitan dicha deposición. El transporte de partículas que se rija bajo este mecanismo puede presentar mejoras en las condiciones de movilidad en medios porosos, ya que se producen menos acumulaciones (*Kretzschmar et al. 1999*).

Por otra parte, cuando el fenómeno *blocking* tiene lugar, la concentración de coloides en fase sólida se ve limitada en un valor fijo denotado como " S_{max} ", el cual corresponde a la concentración máxima de coloides adheridas en fase sólida (*Tosco 2009*).

Por lo tanto, el término f_{att} de la ecuación (2.2) se describe mediante la siguiente expresión:

$$f_{att} = 1 - \frac{S}{S_{max}} \quad (2.3)$$

2.4.4 Ripening

El término *ripening* hace referencia al proceso de acondicionamiento de medios porosos, durante el cual la superficie limpia captura partículas y se vuelve más eficiente en la retención de partículas adicionales (*Crittenden et al. 2012*).

Este fenómeno no lineal ocurre cuando las energías de interacción partícula-partícula son de tipo atractivo, con lo cual, las partículas depositadas establecen una atracción a las que se encuentran suspendidas en la fase líquida (Figura 2.2 (b)).

En este tipo de mecanismo se produce un aumento progresivo en la cinética de unión (*attachment*), lo cual conlleva a elevadas concentraciones de partículas retenidas, hasta que el medio poroso se obstruye por completo.

A diferencia del modelo *blocking*, la influencia de partículas retenidas y suspendidas en este fenómeno sobre el cambio de propiedades del medio poroso no se puede menospreciar. Debido a la obstrucción inminente que ocurre, algunas propiedades, como la porosidad y la permeabilidad, pueden sufrir reducciones considerables (Tosco et al. 2014).

Para el proceso de *ripening*, el término f_{att} de la ecuación (2.2) queda descrito de la siguiente forma:

$$f_{att} = 1 + A_{rip} \cdot S^{\beta_{rip}} \quad (2.4)$$

Donde A_{rip} y β_{rip} son parámetros de ajuste propios del modelo, los cuales se consiguen mediante simulaciones y ajustes con softwares específicos como MNMs.

Durante este fenómeno de deposición coloidal, tanto f_{att} como k_{att} aumentan significativamente con el incremento de S . Este tipo de comportamiento no es favorable para la aplicación de remediación de acuíferos subterráneos, ya que lo que se busca es una correcta movilidad, por el contrario, este fenómeno es bastante favorecedor en procesos de filtrado, pues el objetivo es impedir el paso de contaminantes (Bradford and Bettahar 2006).

2.4.5 Straining

El último mecanismo considerado es el *straining*, el cual ha sido reconocido por diversos estudios como el fenómeno más importante en la descripción de la retención de partículas coloidales de mayor tamaño; puesto que se han obtenido los ajustes más razonables para numerosos ensayos experimentales bajo condiciones saturadas e insaturadas (Bradford and Bettahar 2006; Tufenkji et al. 2004; Torkzaban et al. 2008).

El fenómeno de *straining* ocurre cuando se produce retención de coloides en regiones de baja velocidad del medio poroso (uniones grano-grano), o en intersticios cuyo tamaño es menor al de algunas partículas, por lo tanto, los poros no siempre permiten la movilidad de partículas. Sin embargo, este mecanismo de retención también puede tener lugar en intersticios más grandes, tal y como se aprecia en la Figura 2.2 (a) (Torkzaban et al. 2008).

Este comportamiento supone que la deposición de partículas se produce principalmente en el primer tramo de inyección de las suspensiones coloidales, porque el campo o trayectoria de flujo no está completamente establecido y, por ende, las partículas tienen mayor acceso a los poros más pequeños (Bradford and Bettahar 2006).

En la Figura 2.4 se ilustran las retenciones producidas por *straining* para una mejor comprensión del fenómeno. Las zonas de menor tamaño que se forman en los poros del suelo se encuentran generalmente en las adyacencias de los puntos de contacto grano-grano. En estas regiones la velocidad del fluido, generalmente una solución acuosa, es muy baja y, por tanto, se les considera zonas de estancamiento.

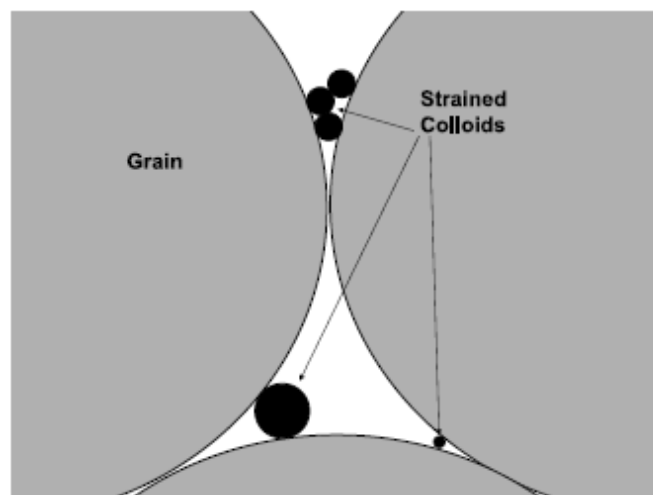


Figura 2.4: Ilustración de coloides retenidas por efecto straining en los espacios intersticiales más pequeños. Fuente: (Coloma González 2018)

Se ha observado en experimentos de columnas empacadas con arena u otros tipos de medio, que la concentración de masa de partículas retenidas aumenta con el incremento del tamaño de partícula y con la disminución del tamaño medio de grano del medio (Bradford et al. 2002).

A diferencia de la filtración mecánica, donde el transporte de partículas no ocurre, el *straining* solamente produce retención de coloides en una fracción del espacio de poros del medio, y el transporte de partículas aún puede llevarse a cabo en las porciones más extensas y continuas de las redes de poros.

Algunos criterios para pronosticar este comportamiento asumen que este fenómeno es función de la proporción de diámetros coloide a colector (partícula a grano del medio poroso). Se ha calculado que cuando este cociente (d_{90p}/d_{10g}) excede el valor de 0,05, es decir, cuando el tamaño del percentil 90% de partícula transportada supera el 5% del tamaño del percentil 10% del grano del medio, el efecto *straining* contribuye significativamente en la retención de coloides (Bradford et al. 2002).

De igual forma, estudios más recientes sugieren que este criterio subestima el alcance del *straining*, y que éste puede ocurrir a partir de un valor de d_{90p}/d_{10g} alrededor de 0,002 (Torkzaban et al. 2008; Bradford et al. 2002).

Para el fenómeno *straining*, el término f_{att} de la ecuación (2.2) queda descrito de la siguiente forma

$$f_{att} = \left[\frac{d_{50} + x}{d_{50}} \right]^{-\beta_{str}} \quad (2.5)$$

Donde β_{str} es un parámetro de ajuste, propio de este modelo, que controla la forma de la distribución espacial de coloides. A nivel experimental se ha encontrado que para un valor de este parámetro igual a 0,432, se han obtenido resultados correctos y una buena descripción de la distribución espacial de las partículas retenidas (Bradford et al. 2003). Por lo tanto, a efectos de este trabajo el parámetro β_{str} se fijará en este valor.

El término x de la ecuación anterior es la longitud de la trayectoria de las partículas en el medio poroso (a nivel de laboratorio es la distancia recorrida desde el punto de entrada a la columna), y el parámetro d_{50} se describe como el tamaño medio del grano del medio poroso.

Tomando en consideración la ecuación que el software MNMs, utilizado en el presente trabajo, emplea para describir el modelo *Straining* (Ecuación (2.2)), la cual es una forma generalizada de dicho modelo, se observa como el término relacionado a la desorción depende únicamente de la constante cinética y de la concentración en fase sólida de las partículas retenidas.

Esta descripción de la desorción en el transporte de coloides en un medio poroso puede acarrear errores debido a que, no se conoce la forma exacta en la cual el software estima la concentración de partículas en fase sólida y líquida, y estos factores no son constantes durante el ensayo experimental.

Por otra parte, diversos estudios manifiestan que la desorción de partículas está relacionada también a la concentración de las mismas en fase líquida, y de esta manera se ha conseguido una mejora en la modelización de datos experimentales, mediante una modificación de la ecuación (2.2) (*Bradford and Bettahar 2006*).

$$\rho_b \cdot \frac{\partial S}{\partial t} = \eta \cdot k_{att} \cdot f_{att} \cdot C - \rho_b \cdot k_{det} \cdot S \cdot C \quad (2.6)$$

La expresión anterior incluye el parámetro de la concentración de partículas en fase líquida (C) en el término asociado a la liberación o desorción de coloides retenidas. De esta forma, se han conseguido mejoras en los ajustes experimentales, pues los estudios de Bradford y Bettahar afirman que existen interacciones que se establecen entre las partículas de la fase líquida y las retenidas en el medio, las cuales no se toman en consideración en la ecuación (2.2).

Por esta razón, también se debe tener en consideración que la ligera disparidad de la expresión empleada en MNMs podría ocasionar ciertas diferencias entre las simulaciones teóricas y los datos experimentales, lo cual se tomará en cuenta en el apartado experimental del trabajo.

Por último, los softwares de modelado de transporte coloidal unidimensional como el MNMs, pueden proporcionar un conocimiento más profundo y cuantitativo en cuanto a los mecanismos que controlan el transporte en medios porosos de diferentes tipos de partículas, y también la dependencia de estos mecanismos frente a diversos parámetros como la porosidad, concentración de partículas, dispersividad, entre otros (*Tosco et al. 2014*).

Es por ello que se ha decidido implementar modelados con el software MNMs, para poder ajustar parámetros inherentes a cualquiera de los mecanismos anteriormente descritos que proporcione el ajuste más adecuado.

En términos del diseño de una remediación de acuíferos subterráneos mediante el uso de micro y nanopartículas, MNMs puede ser utilizado para interpretar y ayudar diferentes pruebas de columna a nivel experimental, para así obtener parámetros por ajustes de datos que posteriormente pueden ser comprobados mediante ensayos adicionales.

De esta forma, el software permite limitar el número de ensayos necesarios y proporciona mecanismos y cinéticas que pueden ser implementados posteriormente en el diseño y desarrollo de aplicaciones a gran escala.

3. Materiales y Metodología Experimental

En este capítulo se describen todos los reactivos y equipos que han sido empleados en la realización del presente trabajo.

3.1 Reactivos

3.1.1 Sólido adsorbente granular

En los experimentos realizados a lo largo de este proyecto se utiliza un adsorbente comercial que está constituido mayoritariamente de óxido-hidróxido de hierro (III), y viene presentado de forma granular con un diámetro comprendido entre 0,5 y 2mm. La composición del adsorbente y otras características del mismo, de acuerdo al fabricante y otros trabajos previos, se muestran en el Anexo A.

Debido a que la marca del producto comercial no puede ser mencionada por acuerdos de confidencialidad, se asigna una nomenclatura para diferenciar los adsorbentes de partida, como OH-G (óxido hidróxido de hierro granular) y OH-U (óxido hidróxido de hierro después de ser sometido a un baño de ultrasonido).

El OH-U utilizado a lo largo del trabajo mantiene la composición química del OH-G debido a que proviene de la reducción tamaño de este último sin aplicar ningún proceso químico ni de transferencia de masa que lo altere. Este procedimiento de obtención se detalla en el apartado 3.4.2.

3.1.2 Agua desionizada

El agua empleada en la preparación, de la mayor parte, de soluciones, suspensiones y otros experimentos desarrollados, se obtiene a partir del sistema de purificación centralizado de la marca Merck Millipore, modelo Elix 70.

Por otra parte, para la preparación de las suspensiones utilizadas en el estudio de movilidad de partículas se empleó un agua aún más purificada, obtenida mediante un módulo de purificación de la marca Merck Millipore, modelo Q-Gard 1 (alimentada con el agua proveniente del modelo Elix) acreditado con el estándar de calidad ISO 9001 (Figura 3.1).



Figura 3.1: Módulo de purificación Q-Gard 1. Merck Millipore.

3.1.3 Otros reactivos

- Carboximetilcelulosa de sodio (CMC): este sólido se ha empleado como espesante y estabilizante de las suspensiones de OH-U. El reactivo utilizado es de la marca *Sigma Aldrich*, destinado para uso de laboratorio, y de peso molecular promedio $M_w = 90.000$.
- Nitrato de sodio (NaNO_3): este reactivo se ha empleado para preparar disoluciones que se utilizan en la caracterización de las columnas empleadas en el montaje experimental, suministrado por *PanReac AppliChem*, el cual tiene una pureza de 99%.
- Arena de sílex *AstralPool* especial para filtros de piscinas, con una densidad teórica del material de $2,65 \text{ g/cm}^3$. Esta arena fue lavada con agua desionizada y posteriormente se introdujo a un horno a 900°C para llevar a cabo la calcinación. Tras realizar este procedimiento, ésta fue tamizada, y se escogió un diámetro medio de partícula comprendido entre 1-1,2 mm.

3.2 Equipos

3.2.1 Analizador de tamaño de partícula y determinación de contenido de hierro

La caracterización granulométrica de diversos OH-U se realizó mediante un equipo de espectrometría de difracción láser de la marca *Malvern Panalytical* modelo Mastersizer 3000 (Figura 3.2)

La técnica empleada para obtener la distribución de tamaños consiste en medir la intensidad de la luz dispersada cuando se hace pasar el láser a través de la muestra de partículas dispersadas. Esta información, junto a la densidad volumétrica correspondiente a cada tamaño, se analiza mediante el patrón de dispersión característico creado y permite calcular el tamaño de partículas. (Malvern Panalytical 2020)

Por otra parte, la determinación de la cantidad total de hierro del adsorbente sonificado y granular inicial, se realizó mediante digestión ácida y posterior análisis mediante espectrometría de absorción atómica, haciendo uso de un equipo de la marca *AnalytikJena* modelo *contrAA 800*.



Figura 3.2: Analizador de tamaño de partícula Mastersizer 3000. Malvern Panalytical

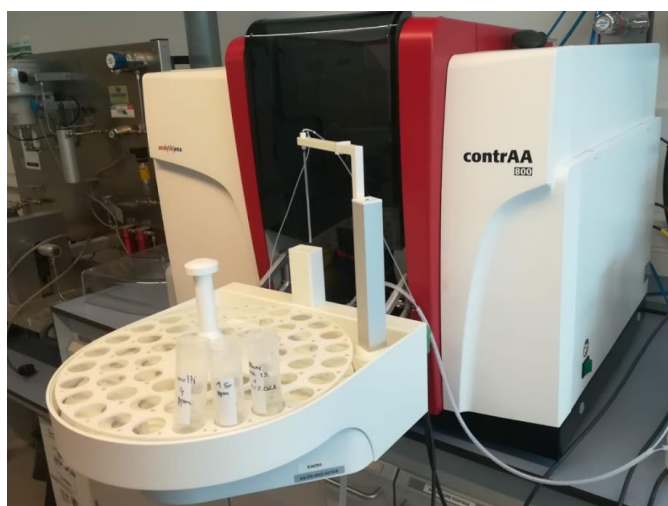


Figura 3.3: Equipo de espectrometría de absorción atómica. AnalytikJena

3.2.2 Espectrofotómetro UV-VIS

A lo largo de la realización del proyecto se emplearon tres espectrofotómetros diferentes, dos de ellos para hacer medidas estáticas de probetas que contenían las muestras a analizar (Figura 3.4), y otro de ellos fue utilizado para hacer medidas en continuo, el cual estaba conectado al montaje experimental de inyección en columna.

En primer lugar, se empleó un espectrofotómetro de la marca *AnalytikJena* modelo Specord 200 Plus para realizar pruebas de estabilidad de las suspensiones de OH-U en agua y CMC (absorbancia y espectro), ya que este equipo permite realizar medidas simultáneas de la muestra de referencia y el analito, así como también permite realizar ensayos periódicos en intervalos de tiempo definidos.

Este equipo está conectado a un ordenador, mediante el cual se accede al software *AspectUV*, donde se encuentran numerosas herramientas específicas para el uso del Specord 200 Plus.

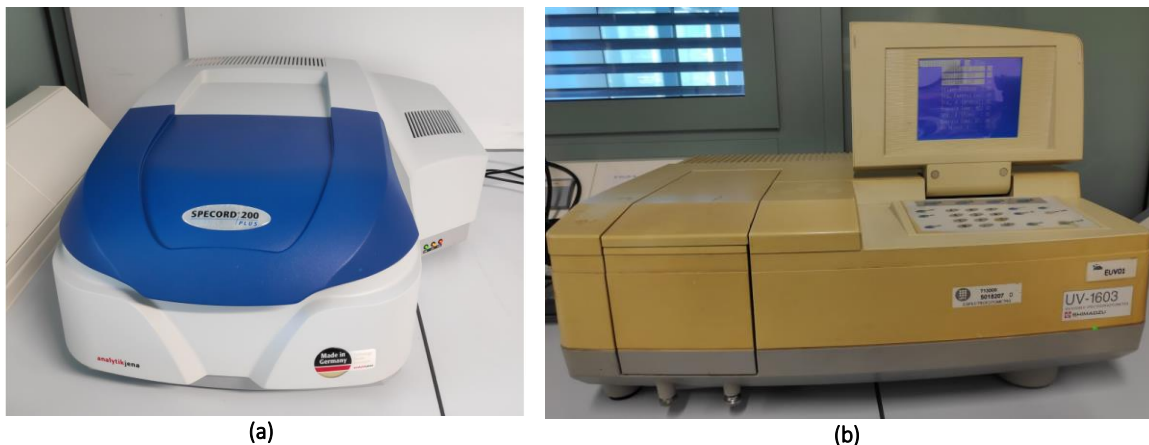


Figura 3.4: Espectrofotómetros a) Specord 200 Plus AnalytikJena, b) UV-1603 Shimadzu

Para realizar medidas puntuales y rutinarias de absorbancia (trazados de nitrato de sodio, muestras de suspensiones inyectadas a la columna de arena, ...) se recurrió a un espectrofotómetro de la marca *Shimadzu* modelo UV-1603.

Finalmente, para poder monitorear y estudiar los ensayos de inyección de la suspensión de adsorbente a lo largo del montaje experimental con columna, se empleó un espectrofotómetro de la marca *Ocean Optics*, actualmente conocida como *Ocean Insight*, modelo FLAME-S-UV-VIS-ES conectado a una fuente de luz modelo DH-mini de la misma marca. La radiación de la fuente se conectó mediante fibra óptica a la celda de medida (Figura 3.5).

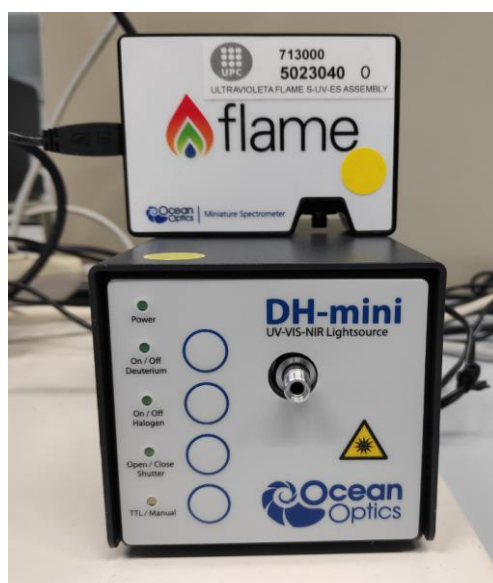


Figura 3.5: Espectrofotómetro FLAME-S-UV-VIS-ES y Fuente de luz DH-mini. Ocean Optics

Este último equipo se integró mediante una celda tipo Z a las conexiones del montaje experimental para monitorear el comportamiento de las suspensiones de adsorbente y del trazador de nitrato de potasio, realizando medidas de absorbancia de manera continua durante un tiempo fijado.

Para emplear este equipo y adquirir los datos obtenidos de los ensayos se hizo uso de un software llamado *Ocean View*, el cual está instalado en el ordenador al cual se conecta el espectrofotómetro.

3.2.3 Dispensor y Agitador

Con el fin de obtener suspensiones lo más estables y homogéneas posibles, favorecer la interacción entre las fases sólidas y líquidas, así como también para ayudar a disolver diferentes reactivos comentados anteriormente, se ha utilizado un instrumento de dispersión de la marca *IKA* modelo Ultra-Turrax T18 digital, el cual ofrece un amplio rango de velocidades de 3000 a 25000 rpm, acoplado a un accesorio de dispersión modelo S18N-19G (Barra de acero inoxidable unida al equipo).

Tal y como se muestra en la Figura 3.6, el equipo se une a un soporte para mantenerlo fijo, y además se utiliza una plataforma regulable para colocar las disoluciones a la altura deseada.



Figura 3.6: Dispensor Ultra-Turrax T18 digital. IKA

Por otra parte, se ha utilizado un agitador orbital vertical de marca *Heidolph* modelo Reax-2 para poder agitar los tubos o probetas de plástico que contienen las muestras, una vez se pone en contacto la fase sólida y la fase líquida, con el fin de mejorar la interacción entre ambas fases.



Figura 3.7: Agitador Reax-2. Heidolph

3.2.4 Balanza Analítica

Durante el presente trabajo se ha utilizado una balanza analítica de la marca *Sartorius* modelo Quintix Analytical Balance, tal y como se muestra en la Figura 3.8, de una capacidad máxima de pesaje de 60 g, y una resolución de 0,001 g, con la finalidad de poder pesar los reactivos sólidos, el adsorbente y diferentes componentes del montaje experimental.



Figura 3.8: Balanza Quintix Analytical. Sartorius

3.2.5 Baños de ultrasonido

El baño de ultrasonido es un dispositivo que genera ondas sonoras de alta frecuencia (40 KHz) que se emplean para numerosas aplicaciones, como la limpieza de tamices, la desgasificación de líquidos y la disgregación de sólidos, siendo estas dos últimas las llevadas a cabo durante el proyecto.

Por tanto, se han empleado dos equipos de ultrasonido para conseguir la obtención del OH-U a partir del adsorbente granular, así como también para facilitar la disolución de la CMC en agua, y para degasificar los líquidos inyectados a través de la columna y así evitar la introducción de aire en la misma.

El primer equipo es un baño de ultrasonido de la marca *ATU* modelo ATM-1,5L (Figura 3.9 (a)), el cual se ha usado para disgregar el OH-G y para degasificar los volúmenes de inyección de la columna, y, por otra parte, también se utilizó otro equipo de la marca *J. P. Selecta* modelo Ultrasons-6,5 L (Figura 3.9 (b)), este último fue empleado para disolver el CMC cuando el volumen de solución requerido era superior a 1 L, y, por tanto, el recipiente no entraba dentro del equipo *ATU*.



(a)



(b)

Figura 3.9: Baños de ultrasonido: a) Modelo ATM-1,5 L. *ATU*, b) Modelo Ultrasons 6,5L. *J. P. Selecta*

3.2.6 Centrifugadora

La centrifugadora es un equipo que permite acelerar, mediante fuerza centrífuga, la sedimentación de una fase sólida para facilitar su separación de una líquida. En el presente trabajo se ha empleado en el proceso de obtención del OH-U a partir de la disgregación del adsorbente granular.

El equipo disponible en el laboratorio es el modelo Centronic-BLT de la marca *J.P. Selecta* (Figura 3.10).



Figura 3.10: Centrifugadora Centronic-BLT. *J.P. Selecta*

3.2.7 Estufa

En el proceso de obtención del sólido sonicado seco, secado de arena y material de vidrio, se ha empleado una estufa de la marca *Hobersal* modelo Digiheat (Figura 3.11).



Figura 3.11: Estufa Digiheat. Hobersal

3.2.8 Tamizadora digital electromagnética

Con el fin de limitar el tamaño nominal del adsorbente sonicado se ha empleado una tamizadora digital electromagnética de la marca *Filtra* modelo IRIS FTL-0200 (Figura 3.12), junto a un tamiz de 40 μm . También se utilizó para tamizar la arena comercial con tamices de 1 mm y 1,2 mm.



Figura 3.12: Tamizadora IRIS FTL-0200. Filtra

3.2.9 Otros aparatos y material fungible

Durante la realización del presente proyecto se ha empleado material de vidrio y volumétrico de laboratorio, de diferentes capacidades, tales como: pipetas graduadas y volumétricas, vidrios de reloj, vasos de precipitado, matraces aforados, entre otros.

Por otra parte, también se han utilizado jeringas y tubos de plástico desechables, y pipetas automáticas de la marca *Brand* modelo Transferpette S de capacidad 0,1-1 mL y 1-5 mL, para preparar diluciones en las cuales se debían tomar alícuotas muy pequeñas, y por tanto se preferían estos instrumentos frente a las pipetas graduadas.

Además, se ha empleado un mortero manual de ágata (variedad de cuarzo) debido a su gran dureza y resistencia a agentes físicos y químicos, para moler el adsorbente sonificado.

Finalmente, para filtrar las soluciones de nitrato de sodio, y también las de CMC, que se inyectaron a través del montaje experimental con columna, se usó un montaje de filtración al vacío, tal y como se muestra en la Figura 3.13, donde los filtros de membrana empleados son de nylon, de un tamaño de poro de 0,45 μm y 47mm de diámetro .



Figura 3.13: Montaje de filtración al vacío

3.3 Montaje experimental para el transporte de partículas

El sistema de trabajo empleado para realizar el estudio del movimiento de las partículas de adsorbente, se muestra en la Figura 3.14. En ella se identifican con números los componentes del sistema, y, por otra parte, se denota con letras mayúsculas a los diferentes tramos de conductos.

En la Tabla 3.1 se describen los elementos que constituyen el montaje, y en la Tabla 3.2 se mencionan las longitudes y diámetros de los conductos involucrados, así como su conexión con el resto de componentes.

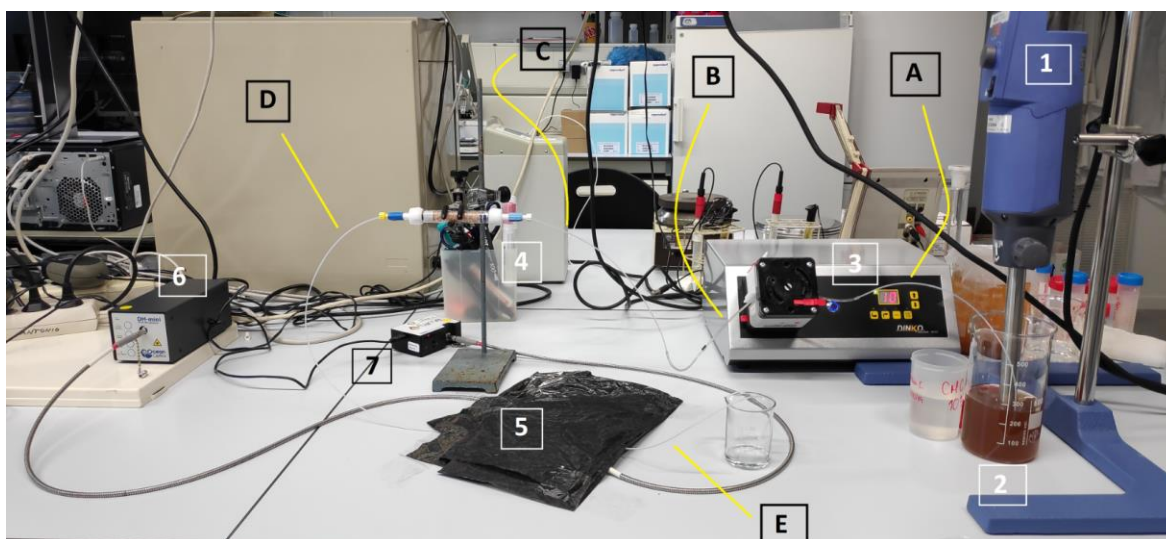


Figura 3.14: Montaje experimental para el estudio del movimiento de partículas

Tabla 3.1: Elementos del montaje experimental

Número	Componente
1	Dispensador Ultra-Turrax T18
2	Suspensión de OH-U
3	Bomba peristáltica marca <i>DINKO</i> modelo D-25Vplus
4	Columna
5	Celda Z UV-Visible (Tapada)
6	Fuente de alimentación DH-mini
7	Espectrofotómetro FLAME-S-UV-VIS-ES

Para estimar el volumen de los conductos se tomaron en cuenta las dimensiones de cada uno de los tramos mencionados en la Tabla 3.2, considerando desde el conducto A hasta el D, ya que son los conductos que se encuentran justo antes de la celda tipo Z. La expresión empleada se muestra a continuación:

$$V_{\text{conductos}} = \sum_{i=A}^D L_i \cdot \frac{\pi \cdot D_i^2}{4} \quad (3.1)$$

El cálculo teórico del volumen total de los conductos previos a la celda, que corresponde a un valor de $1,17 \text{ cm}^3$, se comprobó posteriormente con ensayos experimentales haciendo pasar una solución de trazador de nitrato de sodio.

Debe destacarse que los tramos de conductos empleados no fueron modificados a lo largo del proyecto, indiferentemente del montaje estudiado o la columna conectada al sistema.

Tabla 3.2: Dimensiones y conexión de conductos del montaje experimental

Tramo	Diámetro (mm)	Longitud (cm)	Volumen (cm ³)	Conexión
A	1,00	35,4	0,28	Succión de suspensión o solución hasta inicio de tubería de bomba
B	0,95	34,7	0,25	Tubo para bomba peristáltica
C	1,00	26,6	0,21	Final de tubería de bomba hasta entrada de columna
D	1,00	54,6	0,43	Salida de columna hasta entrada de celda Z UV-Visible
E	1,00	39,1	0,31	Salida de celda Z hasta contenedor final

3.3.1 Celda de flujo tipo Z

Para monitorear el comportamiento de la absorbancia de las partículas a través del sistema, se conectó una celda de flujo tipo Z de la marca *Ocean Insight* modelo FIA Series Microvolume (Figura 3.15). Esta celda está constituida por un cuerpo de polimetilmetacrilato (PMMA) y polietereftercetona (PEEK), junto a conexiones de teflón.

Esta pieza posee dos extremos por los cuales se conectan los cables de fibra óptica que conducen el haz de luz proveniente de la fuente de alimentación. Estos cables permiten trabajar en un rango de longitudes de onda comprendido entre los 180nm-800nm.

La ventana a través de la cual pasa el haz de luz está hecha de óxido de silicio (VI), y posee un camino óptico de 1 cm.

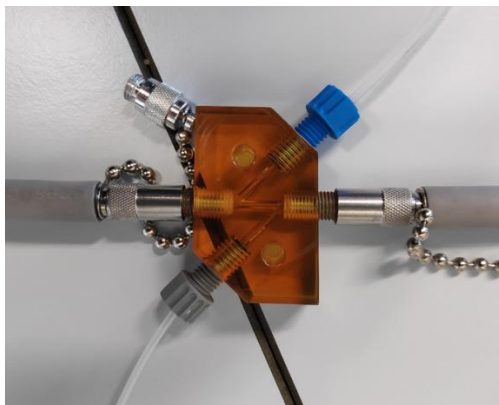


Figura 3.15: Celda tipo Z UV-Visible. Ocean Insight

La radiación se genera de la fuente DH-mini (Figura 3.5), circula a través de un cable de fibra óptica hasta llegar a la celda tipo Z, atraviesa la muestra que fluye por el circuito hidráulico, pasa por la segunda conexión de fibra óptica y finalmente llega al espectrofotómetro FLAME-S (Figura 3.5).

3.3.2 Columna

A lo largo de este trabajo se han empleado dos columnas Omnifit™ de la marca *Fisher Scientific*, de 1 cm de diámetro y longitud regulable hasta 10 cm. Ambas están constituidas de vidrio de borosilicato. Este tipo de material, al incorporar óxidos de silicio y boro, es más resistente que el vidrio común.

Estas columnas se rellenaron con la arena de sílex *AstralPool*, y se cerraron sus extremos con dos émbolos plásticos en los cuales se introdujo una rejilla metálica para evitar su posible obstrucción por culpa de la arena y las partículas estudiadas (Figura 3.17). Se quitaron los dos fritados en los extremos.

Las propiedades físicas de las columnas empleadas se muestran en la Tabla 3.3, donde el volumen de ésta se estima en base a su longitud en centímetros, haciendo uso de una ecuación proporcionada por el fabricante:

$$V_{columna} = 0,7854 \cdot L_{columna} \quad (3.2)$$

Tabla 3.3: Propiedades físicas de las columnas empleadas en el estudio de movimiento de partículas

Parámetro	Valor para columna 1	Valor para columna 2
Longitud de relleno de arena (cm)	6,7	6,8
Volumen vacío (cm³) [Ec. (3.2)]	5,26	5,34
Peso vacío + émbolos (g)	31,168	31,053
Peso llena de arena (g)	40,071	39,840

Es importante comentar que se ha considerado que el volumen vacío de la columna es el mismo que ocupa la arena, aun cuando ésta no llena la totalidad de dicho volumen. Al tratarse de una diferencia muy pequeña, debido a que los émbolos deben introducirse ligeramente en la columna (Figura 3.16), se decide omitir.



Figura 3.16: Columna de vidrio de borosilicato llena de arena



Figura 3.17: Émbolo de columna con rejilla metálica

3.4 Metodología experimental

3.4.1 Preparación de una solución madre concentrada de 10 g/L de carboximetilcelulosa (CMC)

Con el fin de poder realizar un estudio de la estabilidad de las suspensiones del adsorbente empleado, variando la concentración del espesante establecido (CMC), se preparó una solución concentrada para poder realizar diluciones a partir de ella.

En primer lugar, se midió el volumen de agua necesario según la cantidad que se deseaba preparar, en este caso se consideraron 500 mL, los cuales se vierten a un vaso de precipitado de mayor volumen para poder introducir el dispersor.

Seguidamente se pesaron 5,0 g de CMC, y se colocó el vaso de precipitado con agua sobre un soporte elevador de laboratorio y se ajustó la altura para poder introducir el agitador de dispersión, previamente sujeto a un soporte universal, y se utilizó dicho instrumento a una velocidad de 7000 rpm.

A continuación, se comenzaba a añadir el sólido al agua en cantidades muy pequeñas, esperando un tiempo prudente entre adiciones, debido a que al entrar el CMC en contacto con el agua, ésta se torna gelatinosa y tiende a aglomerarse.

Finalmente, conforme se añadía más sólido se hacía más difícil y lento que éste se disolviera, por lo cual se utilizó un baño de ultrasonido (Figura 3.9 (a)) para favorecer la disolución de los últimos gramos de CMC.

Para otras etapas del presente trabajo se prepararon cantidades más grandes de esta misma solución (1000 mL y 2000 mL), para lo cual se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente con la distinción de que el material de vidrio era de mayor capacidad, y en este caso el baño de ultrasonido empleado es el mostrado en la Figura 3.9 (b).

3.4.2 Obtención de los lotes de adsorbente sonicado (OH-U)

Para poder emplear el sólido en los ensayos de laboratorio se procedió a reducir el tamaño de grano del producto comercial (OH-G), siguiendo dos metodologías diferentes.

En un primer método se crea la suspensión directa que se desea ensayar pesando la cantidad necesaria de adsorbente granular en el volumen adecuado de medio acuoso (agua o disolución de carboximetilcelulosa, CMC) realizando sonicación y agitación simultánea.

En una segunda aproximación se realiza primero la sonicación en medio acuoso y posteriormente se decanta y centrifuga para separar el medio acuoso del adsorbente sonicado. Finalmente se seca el adsorbente y se tritura con un mortero de ágata. En esta alternativa se dispone finalmente del sólido seco con el que se pueden obtener más tarde las suspensiones deseadas.

A lo largo del proyecto se obtuvieron diversos lotes de suspensiones, que se detallan a continuación.

- Reducción de tamaño de grano en agua mediante suspensión directa (Lote 1)

En primer lugar, se procedió a obtener una suspensión directa del óxido de hierro micrométrico partiendo de una muestra de 0,250 g del sólido granular comercial dentro de 500 mL de agua destilada, haciendo uso simultáneo del baño de ultrasonido (Figura 3.9 (a)) en conjunto con el dispersor Ultra-Turrax. Se tomaron estas cantidades de acuerdo a estudios de movilidad realizados previamente en otros trabajos finales de grado. (Pujol 2019)

Se pesó la muestra del sólido comercial, teniendo la precaución de usar mascarilla y guantes. Posteriormente se midió el volumen de agua necesario y se vertió a un recipiente de vidrio de boca ancha, que permitiese la correcta sumersión del agitador digital. El sólido pesado se introdujo al mismo recipiente de vidrio.

El recipiente se sumergió dentro del baño de ultrasonido, se ajustó el agitador mediante pinzas y un soporte universal para que quedase completamente sumergido, y se procedió a realizar 3 ciclos de 30 minutos de ultrasonido, junto a una agitación de 7000 rpm, para disgregar el sólido.

Después de cada ciclo de ultrasonido se tomó una muestra mediante una pipeta, sin detener ningún equipo, para realizar un ensayo de espectrofotometría y absorbancia durante 15 minutos, para poder determinar la estabilidad de la suspensión. En este lote no se empleó CMC directamente en la suspensión (Figura 3.18).

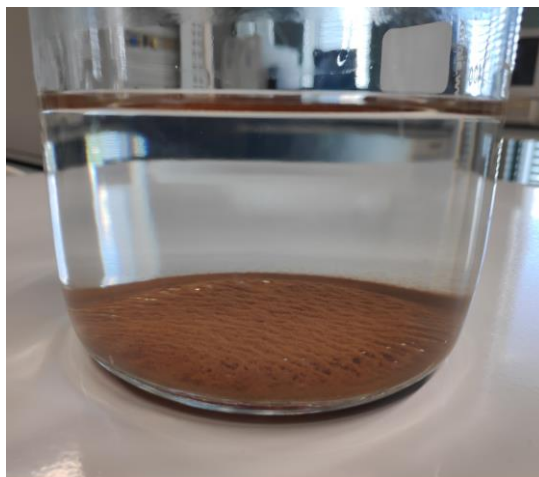


Figura 3.18: Suspensión directa del adsorbente sonicado (Lote 1)

- Reducción de tamaño de grano en agua y obtención de sólido seco (lotes 2, 3 y 4)

Para este procedimiento se pesaron aproximadamente 5 g del óxido de hierro comercial y se midieron 250 mL de agua destilada, seguidamente se vertieron ambos componentes en un recipiente de mayor volumen.

Para el caso del lote 2 se introdujo el recipiente con el agua y el sólido al equipo de ultrasonido, a diferencia de los lotes 3 y 4, donde se utilizaron simultáneamente el baño de ultrasonido y el agitador de dispersión, para determinar si la implementación de la agitación marcaba alguna diferencia significativa. En la preparación de los tres lotes se ultrasonicó la suspensión durante 90 minutos.

Una vez pasados los 90 minutos de sonicación, se separó la suspensión en tubos Falcon de un volumen aproximado de 50 mL, procurando igualar los volúmenes de los diferentes tubos, para poder introducirlos en la centrifugadora.

Se compensó el peso dentro del equipo y se procedió a centrifugar las muestras durante 8 minutos a una velocidad de 4000 rpm. A continuación, se retiraron los tubos del equipo, se extrajo el líquido sobrenadante con una jeringa desechable, y se vació el sólido húmedo en cápsulas de porcelana.

Posteriormente, se introdujeron las cápsulas de porcelana a una estufa a 85°C durante 20 horas. El sólido seco obtenido se molió en un mortero de ágata, se recogió en una de las cápsulas, y se introdujo nuevamente en la estufa durante una hora a la misma temperatura, y así se redujo el contenido de humedad en el sólido triturado (Figura 3.19).

Finalmente, se retiró el sólido seco de la estufa y se traspasó a un recipiente correctamente identificado con el lote de preparación.

Por último, el lote 4 se diferencia del lote 3 en que se sometió a un proceso de tamizado durante 15 minutos, haciendo uso de la tamizadora electromagnética en conjunto con un tamiz de 40 μm .



Figura 3.19: Sólido sonificado seco

3.4.3 Caracterización del sólido OH-U

Para poder tener más información acerca del adsorbente disgregado (OH-U), tal como la distribución de tamaño del mismo, así como el contenido de hierro presente en él, se realizó un ensayo de granulometría mediante difracción láser y un estudio del contenido de hierro mediante digestión ácida, y posterior análisis mediante espectrometría de absorción atómica (AAS).

- Granulometría por difracción láser (Lotes 3 y 4)

Para realizar el ensayo de análisis de tamaño de partícula se recurrió al Centro Multiescala de la UPC (CnRE; Barcelona, España) ya que el equipo pertinente, Mastersizer 3000, no está disponible en el laboratorio donde se realizó este proyecto.

Esta prueba se realizó a los lotes 3 y 4 del sólido OH-U, para lo cual se tuvieron que preparar con anterioridad suspensiones de concentración 10 g/L de CMC y 0,4 g/L de OH-U. De igual forma,

también fue necesario preparar 2 L de la solución de fondo de las suspensiones (10 g/L de CMC en agua).

El ensayo se realizó, una vez se había calibrado el equipo haciendo pasar la solución de fondo de CMC, posteriormente se añadieron muestras de las suspensiones de interés y se obtuvieron los resultados mediante el software Hydro EV.

- **Determinación de contenido total de hierro**

Se realizó una prueba para determinar el contenido de hierro del adsorbente comercial, el cual está formado principalmente de óxido-hidróxido de hierro (III), así como también de diferentes muestras de suspensiones preparadas a lo largo del trabajo.

Este ensayo se realizó externamente en el Centro Tecnológico Eurecat (Manresa, España), mediante digestión ácida y posterior análisis mediante espectrometría de absorción atómica.

Para llevar a cabo las pruebas se envió una muestra del sólido OH-U, y también se tomaron muestras de 4 mL de diferentes suspensiones preparadas mediante pesada directa de sólido o dilución de suspensiones madres concentradas. Estas alícuotas se tomaron directamente de un recipiente que contuviese la suspensión deseada en continua agitación con el dispersor Ultra-Turrax.

Todas las muestras de suspensiones fueron guardadas en tubos Falcon, se rotularon y enviaron al centro Eurecat, que posteriormente proporcionó los resultados.

La comparación de las concentraciones de las suspensiones preparadas con la medida obtenida a partir de la medida de la cantidad de hierro, se muestran en el Anexo B.

3.4.4 Optimización de la estabilidad de las suspensiones de adsorbente OH-U

Con el fin de establecer la concentración del fondo de CMC empleado para las suspensiones estudiadas en el trabajo, se realizó un estudio de estabilidad de diversas suspensiones, variando la concentración de CMC.

El estudio consistió en realizar una prueba de absorbancia de cada suspensión preparada, tomando medidas cada minuto durante 15 minutos, haciendo uso del espectrofotómetro Specord 200 Plus. De esta manera se observó la pérdida de absorbancia a lo largo del tiempo, la cual está asociada a la precipitación del adsorbente en suspensión.

En primer lugar, este ensayo se realizó para los lotes 1 y 2 de OH-U, a una longitud de onda de 500 nm, fijando una concentración de adsorbente de 0,25 g/L para todas las suspensiones preparadas.

Finalmente, también se realizó un estudio de estabilidad del lote 4 para las concentraciones finales de CMC y OH-U fijadas.

- **Barrido de concentraciones de CMC a partir de la solución 0,5 g/L de adsorbente en agua (Lote 1)**

En este caso el adsorbente de las suspensiones se obtuvo mediante diluciones de la solución denominada "Lote 1", descrita en el apartado 3.4.2 (solución madre).

Se prepararon suspensiones de un volumen de 50 mL en tubos Falcon, para que pudiesen introducirse en un agitador rotatorio.

Seguidamente se definieron las concentraciones de CMC a estudiar, partiendo de una suspensión que no tuviese nada de espesante 0 g/L, luego 0,2 g/L, 1 g/L, 2 g/L, 5 g/L y finalmente una probeta de la solución madre de CMC para corroborar que la absorbancia de la misma era cero, tal y como pasa con el agua.

Los volúmenes empleados en la preparación de las suspensiones se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.4: Volúmenes empleados para el barrido de concentraciones preparado a partir del Lote 1

Concentración CMC (g/L)	Concentración OH-U (g/L)	Volumen de la solución madre de 10 g/L CMC (mL)	Volumen de solución "Lote 1" (mL)	Volumen de agua destilada (mL)
0,0	0,25	0	25	25
0,2		1		24
1,0		5		20
2,0		10		15
5,0		25		0
10,0	0,00	50	0	0

Una vez se habían calculado las alícuotas necesarias se procedió a preparar las suspensiones, comenzando por rotular las probetas con la concentración de CMC que habría en cada una de ellas, y seguidamente se introdujo el agitador Ultra-Turrax dentro de la solución del Lote 1.

Posteriormente, se añadieron las cantidades correspondientes de agua destilada y solución de CMC concentrada a cada probeta, y se introdujeron al agitador rotatorio durante 10 minutos, para homogeneizar la mezcla. Una vez pasados los 10 minutos, se agregó la alícuota de la solución de adsorbente (Lote 1) a cada probeta, y se volvieron a agitar durante 30 minutos.

Por último, se realizó el ensayo de absorbancia a cada una de las probetas preparadas.

- Barrido de concentraciones de CMC a partir del lote 2 de OH-U

En primer lugar, se prepararon 500 mL de una suspensión de concentración 2,5 g/L del OH-U del lote 2, haciendo uso de la solución de madre de CMC descrita en el apartado 3.4.1.

Para ello se pesaron 1,25 g del adsorbente, y se realizó un montaje como el que se muestra en la Figura 3.6, empleando el agitador de dispersión a una velocidad de 5600 rpm, para distribuir el sólido de manera uniforme dentro del fondo de CMC, y minimizar el contenido de aire que pueda introducirse a la suspensión.

A partir de esta suspensión concentrada, se prepararon diluciones de diferentes concentraciones de CMC. En este caso el volumen de todas las suspensiones preparadas era de 30 mL, y se definieron las siguientes concentraciones de espesante: 1 g/L, 2 g/L, 5 g/L, 7 g/L y 10 g/L.

En la siguiente tabla se muestran los volúmenes de suspensión concentrada y de solución de 10 g/L de CMC que fueron empleados en esta preparación.

Tabla 3.5: Volúmenes empleados para el barrido de concentraciones preparado a partir del Lote 2

Concentración CMC (g/L)	Concentración OH-U (g/L)	Volumen de solución 10 g/L CMC (mL)	Volumen de suspensión concentrada (mL)	Volumen de agua destilada (mL)
1,0	0,25	0	3	27
2,0		3		24
5,0		12		15
7,0		18		9
10,0		27		0

- **Estudio de estabilidad del OH-U (Lote 4)**

Por último, luego de haberse fijado las concentraciones de CMC y adsorbente implicadas en el estudio de movimiento de partículas, se realizó un último ensayo de estabilidad para el lote 4 de adsorbente sonificado, únicamente para una concentración de 10 g/L de CMC y 0,4 g/L de OH-U.

3.4.5 Selección de longitud de onda

Para analizar el comportamiento del transporte de partículas en el montaje experimental descrito anteriormente, se debió fijar una longitud de onda que permitiese monitorizar la capacidad de absorbancia de las partículas, teniendo en cuenta que, debido a la coloración presente en el sólido podría haber absorbancia asociada a dicha coloración y no al tamaño de partícula.

Por ello, se realizó un espectro del sólido adsorbente OH-U (Lote 1), después de cada ciclo de 30 min de ultrasonido, para un rango de longitud de onda comprendido entre 400-900 nm.

3.4.6 Estudio del intervalo de linealidad

Para analizar el intervalo de linealidad existente entre la absorbancia del sólido adsorbente y la concentración del mismo en la suspensión, se procedió a preparar 200 mL de una suspensión concentrada de 10 g/L de CMC y 5 g/L de OH-U, a partir de la cual se realizó el estudio de linealidad de las concentraciones del OH-U.

En este caso se pesaron 2,0 g de CMC y 1,0 g del sólido. En primer lugar, se disolvió el CMC en 200 mL de agua destilada, haciendo uso del baño de ultrasonido pequeño y el dispersor, seguidamente se añade el adsorbente a la solución, y se mantiene en agitación por al menos 1 hora.

Para realizar las diluciones se emplearon matraces de 25 mL, donde se añadieron los volúmenes pertinentes de la suspensión concentrada descrita anteriormente, y de solución de CMC 10 g/L. Las concentraciones fijadas y los volúmenes empleados en la preparación se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.6: Volúmenes empleados para el estudio de linealidad (Lote 2 OH-U)

Concentración CMC (g/L)	Concentración OH-U (g/L)	Volumen de solución 10 g/L CMC (mL)	Volumen de suspensión concentrada (mL)
10,00	5,00	0,00	25,00
	3,00	10,00	15,00
	2,00	15,00	10,00
	1,00	20,00	5,00
	0,80	21,00	4,00
	0,40	23,00	2,00
	0,25	23,75	1,25
	0,10	24,50	0,50
	0,05	24,75	0,25

Una vez preparadas las suspensiones se midió la absorbancia de cada una de ellas a diferentes longitudes de onda (400, 500, 600, 700 y 800 nm), manteniendo siempre en constante agitación a la suspensión, para procurar una buena distribución del sólido.

Este estudio se realizó, en primer lugar, haciendo uso del lote 2 de OH-U, pero posteriormente se llevó a cabo este mismo ensayo para el lote 4, partiendo de una solución de 10 g/L de CMC y 0,4 g/L de OH-U. Las concentraciones evaluadas y los volúmenes requeridos para la preparación de las suspensiones se muestran en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7: Volúmenes empleados para el estudio de linealidad (Lote 4 OH-U)

Concentración CMC (g/L)	Concentración OH-U (g/L)	Volumen de solución 10 g/L CMC (mL)	Volumen de suspensión (mL)	Volumen total de la suspensión (mL)
10,00	0,40	0	20	20
	0,30	4	12	16
	0,20	10	10	20
	0,10	15	5	20
	0,05	14	2	16

3.4.7 Preparación de la solución de trazador

En este trabajo, el trazador tuvo la función de permitir caracterizar ciertas propiedades de la columna y del sistema de montaje experimental, tal como el volumen muerto y la velocidad de poro. Es por ello que la solución preparada debe poseer un pico de absorbancia bastante pronunciado, de manera que pueda monitorizarse correctamente el paso de dicha solución a través del montaje experimental.

Para este estudio se escogió el nitrato de sodio, y se prepararon 500 mL de una solución de concentración 0,1 M, para lo cual fue necesario pesar una muestra de 4,2 g del reactivo.

A partir de la solución anterior se prepararon diluciones de la misma, reduciendo la concentración en un orden de 10 veces por cada dilución, y a cada una de ellas se les realizó una prueba de absorbancia estática en el espectrofotómetro UV-1603 Shimadzu, para conseguir el pico

característico que estuviese por debajo de 1 unidad de absorbancia, para procurar estar dentro de la zona lineal.

3.4.8 Calibración de la bomba peristáltica

La bomba peristáltica empleada (elemento 3 de la Figura 3.14) posee un panel de control de velocidad que permite variar dicha propiedad desde un valor de 1 a 99. Así pues, para emplear correctamente dicho equipo y asociar un valor de caudal de fluido al número del panel de control, se realizó una calibración de la bomba haciendo pasar una solución de CMC en agua de concentración 10 g/L.

El proceso de calibración consistió en pesar el líquido recogido en una probeta, transcurridos 5 minutos de bombeo para el valor de velocidad fijada. Para esto se fijaron valores de velocidad partiendo del 10, aumentando en 10 unidades hasta llegar al valor de 99.

Previamente al proceso de calibración, se realizó una estimación de la densidad de la solución de CMC (10 g/L), pesando, por triplicado, el contenido de la solución necesario para llenar un matraz aforado de 25 mL.

Todos los datos relacionados a este procedimiento de calibración se muestran en el Anexo C.

3.4.9 Caracterización de la columna

Con el fin de determinar ciertas propiedades de la columna se procedió a caracterizarla, de forma estática, mediante la estimación de la densidad aparente de la arena calcinada y tamizada de diámetro de grano 1-1,2 mm, lo que a su vez permitió calcular un valor aproximado de porosidad.

Se emplearon dos matraces aforados de 5 mL, los cuales se llenaron con cada una de las arenas, realizando ligeros golpes para asentar los gránulos dentro del recipiente. Seguidamente se pesó cada matraz con su contenido, y se estimó la densidad aparente, de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$\rho_{aparente} = \frac{m_{arena}}{V_{matraz}} \quad (3.3)$$

$$m_{arena} = m_{matraz+arena} - m_{matraz} \quad (3.4)$$

Donde m_{arena} hace referencia a la masa de arena dentro del matraz, m_{matraz} corresponde a la masa del matraz vacío, $m_{matraz+arena}$ es la masa del matraz lleno de arena, y V_{matraz} es el volumen del matraz empleado (5 mL).

Luego, se procedió a verter agua destilada dentro del mismo matraz que contenía la arena de diámetro comprendido entre 1-1,2 mm, hasta humedecer el sólido y enrasar el aforo del recipiente. De esta manera, se estimó la cantidad de agua añadida por diferencia de masas, lo cual permitió obtener un valor de porosidad siguiendo la siguiente ecuación.

$$\eta = \frac{V_{agua}}{V_{matraz}} \quad (3.5)$$

$$V_{agua} = \frac{(m_{matraz+arena+agua} - m_{matraz+arena})}{\rho_{agua}} \quad (3.6)$$

En este caso, $m_{matraz+arena+agua}$ es la masa del matraz lleno de arena y agua, η es la porosidad del material, y V_{agua} es el volumen de agua dentro del matraz calculado a partir de su masa.

De esta manera, conociendo la densidad aparente de la arena y el valor de porosidad estimado, se puede calcular la densidad del material, de acuerdo a la ecuación (3.7), para contrastar con el valor teórico conocido.

$$\rho_{material} = \frac{\rho_{aparente}}{1 - \eta} \quad (3.7)$$

Por otra parte, realizando pesadas de la columna vacía junto con los émbolos, y también de la columna llena, se puede caracterizar dicha columna a través de las expresiones que se muestran a continuación.

$$\rho_{aparente} = \frac{m_{arena}}{V_{columna}} \quad (3.8)$$

En este caso $V_{columna}$ corresponde al volumen total de la columna, el cual se estima mediante la ecuación (3.2).

Para la ecuación (3.8), el valor de la masa de arena está referido a la que está en el interior de la columna. Para determinar dicho valor se pesa la columna vacía junto a los émbolos, seguidamente se introduce la arena en la columna y se sella con los émbolos, y se procede a pesar este conjunto. Así se obtiene por diferencia la masa de arena.

$$m_{arena} = m_{columna\ llena} - m_{columna\ vacía} \quad (3.9)$$

De igual forma, conociendo la densidad aparente a partir de la ecuación (3.8) también se puede calcular la porosidad haciendo un reajuste de la expresión (3.7), ya que el valor de la densidad del material es conocido.

Finalmente, otro concepto útil para la caracterización de la columna, así como también para el cálculo de otros parámetros, es el de volumen de poros o volumen muerto de la columna, el cual hace referencia al producto entre el volumen vacío de la columna y su porosidad (ecuación (3.10))

$$V_{muerto} = V_{columna} \cdot \eta \quad (3.10)$$

3.4.10 Ensayos de trazador

Para caracterizar la columna o medio poroso de este proyecto, de manera dinámica, se han realizado ensayos de bombeo de la solución de nitrato de sodio (trazador), para diferentes montajes experimentales que se describen a continuación.

En estos experimentos es crucial la determinación de un parámetro denominado “ t_{50} ”, el cual corresponde al tiempo en el cual se alcanza la mitad del valor promedio de las medidas de

absorbancia más altas de cada ensayo, tomando como tiempo cero el momento en el cual se comienza a inyectar el trazador o suspensión al sistema. Este valor sitúa la llegada de la solución de trazador al detector.

En la Figura 3.20 se muestra gráficamente cómo se obtiene el valor del parámetro “ t_{50} ”, el cual es estimado como el promedio de la medida asociada al aumento y descenso de la señal de absorbancia.



Figura 3.20: Representación gráfica de un ensayo de trazador, con indicaciones del parámetro t_{50}

Por otra parte, en todos los ensayos se midió el caudal experimental fijando un tiempo de 3 minutos durante el cual se colocaba una probeta al final del montaje experimental. De esta forma, mediante diferencia de masas y la densidad del fluido inyectado en el sistema, se calcula el flujo volumétrico.

Finalmente, conociendo el caudal experimental (q_{exp}) y el parámetro “ t_{50} ”, se puede estimar el volumen de poros del montaje ($V_{montaje}$), según el caso estudiado (conexiones, conexiones y columna, tramo de entrada a la columna), desde el conducto de succión hasta el tramo de entrada de la celda tipo Z, haciendo uso de la siguiente expresión.

$$V_{montaje} = q_{exp} \cdot t_{50} \quad (3.11)$$

- Montaje experimental sin columna

En primer lugar, para poder confirmar el volumen muerto de los conductos del sistema, se procedió a desconectar la columna del montaje experimental (Elemento 4 de la Figura 3.14), y a unir los conductos de entrada y salida de la misma.

Inicialmente se hizo pasar agua desionizada por el sistema ya que es el fondo de la solución de nitrato de sodio. Esto se realizó para estabilizar el circuito del fluido, lo cual se monitorizó mediante el software *Ocean View*, comprobando que la absorbancia medida esté en torno a cero.

Una vez conseguido que el sistema estuviese estabilizado, se procedió a cambiar el conducto de succión (Tramo A de la Figura 3.14) desde el recipiente que contiene el agua hacia el contenedor de la solución del trazador, procurando que no entrase aire dentro del tubo. El experimento se mantuvo, controlando la señal de absorbancia a través del espectrofotómetro hasta que hubiesen transcurrido unas 5-6 veces el tiempo " t_{50} ".

Posteriormente, se cambió nuevamente el tubo de succión desde la solución del trazador hasta el contenedor de agua desionizada, para que de esta forma se limpiara el sistema y retomara un estado estable de absorbancia. Al transcurrir unos minutos donde la señal se mantuviese estable, se consideraba que el ensayo había acabado. Este estudio se realizó por duplicado.

- Tramo de entrada a la columna

Finalmente, para determinar el tiempo que tarda el fluido en llegar a la entrada de la columna una vez inyectado, se realizaron ensayos de trazador empleando el tramo de conductos previo a la columna (Tramos A, B y C de la Figura 3.14) unidos directamente a la celda tipo Z.

Los pasos a seguir en este ensayo han sido los mismos que se describieron anteriormente. De esta forma, el parámetro relevante a obtener en estas experiencias es el tiempo " t_{50} ", el cual indicaría que una cantidad considerable de partículas/trazador ha iniciado su recorrido a través de la columna.

Así pues, la razón principal por la cual se llevó a cabo este estudio fue para poder modelar los ensayos de transporte de partículas con el software MNMs, ya que éste requiere únicamente el tiempo de inyección a partir de la entrada de la columna y no del tramo anterior a ésta.

- Montaje experimental con columna

Del mismo modo, con objeto de contrastar el valor de porosidad y volumen muerto de la columna obtenido de manera estática (Apartado 3.4.9), se realizaron ensayos con trazador del montaje experimental incluyendo, individualmente y en ensayos separados, las dos columnas empleadas en el proyecto.

En este caso, el procedimiento experimental es análogo al descrito para el montaje sin columna. Se inició la inyección de agua desionizada hasta alcanzar una señal estable, seguidamente se cambió la succión a la solución del trazador y se mantuvo el ensayo durante un tiempo prudente (5-6 veces " t_{50} "), para finalmente volver a inyectar agua en el sistema para limpiar y estabilizar.

Comparando con los ensayos realizados sin columna, el volumen muerto experimental que se obtiene corresponde al conjunto de volúmenes de los conductos más el de la columna (Ecuación (3.11)).

Así también, este estudio también resultó útil para comparar el comportamiento del trazador a lo largo del sistema respecto a las suspensiones del adsorbente sonificado.

En la Tabla 3.8 se muestra un resumen de los ensayos de inyección de trazador realizados, especificando los instantes de tiempo en los cuales se realizaron los cambios de fluidos y el sistema estudiado.

Los identificadores mostrados en la Tabla 3.8 contienen la abreviatura de experiencia “Exp” seguido de un dígito que hace referencia al número de ensayo, y a continuación un término asociado al sistema en estudio.

Tabla 3.8: Recopilación de ensayos de inyección de trazador realizados

Identificador	Sistema estudiado	Hora de inicio (h:min)	Hora de cambio a trazador (h:min)	Hora de cambio a agua (h:min)
Exp1 S/Col	Montaje sin columna	11:05	11:06	11:18
Exp2 S/Col	Montaje sin columna	10:57	10:58	11:08
Exp1 Entrada	Conductos del tramo de entrada a la columna	10:41	10:48	10:54
Exp2 Entrada	Conductos del tramo de entrada a la columna	11:07	11:10	11:16
Exp3 Entrada	Conductos del tramo de entrada a la columna	11:02	11:13	11:20
Exp1 Col1	Montaje con columna 1	10:36	10:40	11:02
Exp2 Col1	Montaje con columna 1	10:59	11:03	11:25
Exp1 Col2	Montaje con columna 2	11:26	11:37	11:59
Exp2 Col2	Montaje con columna 2	12:24	12:30	12:49
Exp3 Col2	Montaje con columna 2	9:55	10:00	10:25

Por último, en este tipo de ensayos se realizó el cálculo del volumen de poros inyectado, es decir, la relación entre volumen total inyectado a través del sistema y el volumen muerto de la columna, para determinar la cantidad de veces que ha sido pasado un volumen igual al de la misma durante el estudio.

Este parámetro, denominado como volumen de poros inyectado (VP), es útil para argumentar si se ha logrado establecer el estado estacionario al inyectar una cantidad superior a 4 veces el volumen de poros de la columna. El volumen de poros inyectado se calcula de acuerdo a la siguiente expresión:

$$VP = \frac{q_{exp} \cdot t_{total}}{V_{muerto\ columna}} \quad (3.12)$$

Finalmente, del modelado de ensayos de trazador con el software de MNMs se puede ajustar un valor de porosidad dinámica que correspondería al sistema de la columna junto con el conducto de salida de la misma (Tramo D) y la entrada a la celda Z, ya que el detector se encuentra en ésta última.

Por tanto, el software permite obtener una porosidad equivalente o “pseudo-porosidad”, la cual puede definirse de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\eta^* = \eta \cdot \frac{V_{Tramo\ D+Celda\ Z}}{V_{columna}} \quad (3.13)$$

3.4.11 Estudio de transporte de partículas

Para el estudio de transporte de partículas de adsorbente sonicado, se empleó el sólido de los lotes 3 y 4, aunque inicialmente se hizo pasar una suspensión de adsorbente del lote 3, a través de la columna 1 (Tabla 3.3), pero se produjo una considerable retención de partículas en la entrada de dicha columna, lo cual incurrió en la interrupción del ensayo. Por esta razón se decidió realizar un tamizado para el lote 4 de adsorbente.

Así pues, se procedió a preparar 250 mL de una suspensión de concentración 10 g/L de CMC y 0,4 g/L de OH-U (lote 4), haciendo uso de un vaso de precipitado de 500 mL sumergido en el baño de ultrasonido de marca ATM (Figura 3.9), el cual se llenó con 250 mL de una solución madre de CMC preparada de acuerdo al apartado 3.4.1.

Seguidamente se pesó la cantidad de sólido necesaria, y se añadió progresivamente al contenido del vaso de precipitado, procurando una buena integración del mismo haciendo uso del dispersor Ultra Turrax.

Una vez obtenida la suspensión, se procedió a realizar el ensayo de inyección de la misma a través del montaje experimental de la Figura 3.14. Para cada una de las repeticiones se midió el caudal fijando un intervalo de 3 minutos durante el cual se llenaba una probeta con el flujo de salida del sistema. De esta forma, mediante diferencia de masas y conociendo la densidad, se calcula el caudal.

En primer lugar, se hizo pasar solución de 10 g/L de CMC, puesto que es el fondo de la suspensión, a través del sistema para adecuarlo y estabilizar la señal de absorbancia.

Una vez se estabilizó la señal y se estableció como cero de referencia, se comenzaron a guardar los datos del experimento y se dejaron transcurrir un par de minutos para monitorizar que no ocurriesen cambios.

Después se procedió a cambiar el conducto de succión desde el contenedor de la solución de CMC hasta el vaso de la suspensión, el cual estaba sumergido en el baño de ultrasonido para disminuir la cantidad de aire que pudiese entrar al sistema, y también tenía introducido el dispersor Ultra Turrax para mantener en constante agitación la suspensión.

El experimento se mantuvo, monitorizando el comportamiento de la señal de absorbancia hasta que hubiesen transcurrido más de 20 minutos de inyección de suspensión, ya que en este caso el comportamiento de la señal no se estabilizaba como en el estudio de trazador.

Finalmente, se cambió nuevamente el tubo de succión desde la suspensión hacia la solución de CMC, para así retomar un estado estable de señal de absorbancia en el sistema y limpiar el circuito del fluido. Así pues, transcurridos unos minutos de señal estabilizada se daba fin al ensayo y se detenía la recolección de datos.

En resumen, la Tabla 3.9 contiene los ensayos de transporte de partículas realizados, junto a información referente a los instantes de tiempo en los cuales se realizaron los cambios de fluidos y la columna empleada.

Posteriormente se modelaron estos experimentos mediante el software de transporte de partículas MNMs, para contrastar el comportamiento experimental y modelado del sistema.

Tabla 3.9: Recopilación de ensayos de transporte de partículas realizados

Identificador	Adsorbente empleado	Columna empleada	Hora de inicio (h:min)	Hora de cambio a suspensión (h:min)	Hora de cambio a CMC (h:min)
Susp1 Col1	Lote 3	Columna 1	10:22	10:37	Ensayo interrumpido
Susp1 Col2	Lote 4	Columna 2	12:16	12:21	13:09
Susp2 Col2	Lote 4	Columna 2	10:27	11:18	11:43
Susp3 Col2	Lote 4	Columna 2	09:45	09:55	10:24

3.4.12 Software de simulación de transporte de partículas (MNM)

MNMs (*Micro- and Nanoparticles transport, filtration and clogging Model-Suite*) es una herramienta numérica desarrollada dentro de un ambiente de Matlab, para el análisis de experimentos de transporte en columnas, para partículas coloidales y solutos, en condiciones saturadas a nivel de laboratorio.

Este software se ha utilizado con el fin de modelar los resultados obtenidos en los experimentos de transporte de partículas de OH-U, y así poder atribuir un modelo de transporte. Asimismo, también se ha utilizado este programa para modelar el comportamiento de los ensayos de trazador en los montajes con columna.

Los pasos a seguir para el uso de esta herramienta en los ensayos de trazador y transporte de partículas, se explican con mayor detenimiento en el Anexo D.

Es importante destacar que para introducir los resultados experimentales del estudio de transporte de partículas al MNMs, se debe realizar un ajuste de datos ya que el tipo de simulación correspondiente a “*Column transport test: 1D simulation*” toma como punto inicial la entrada de la columna.

Por lo tanto, como los datos obtenidos del software *Ocean View* abarcan desde la inyección de la solución de CMC, es necesario asegurarse de eliminar todos los datos previos al comienzo de inyección de la suspensión.

Además se debe restar también el tiempo “ t_{50} ” obtenido del ensayo de trazador realizado con el tramo de entrada de la columna, de manera que se pueda afirmar que a partir de dicho momento solamente entra a la columna la suspensión de partículas de adsorbente OH-U.

Para ilustrar mejor este ajuste de datos, se puede tomar como ejemplo el ensayo “Susp2 Col2” de la Tabla 3.9, donde los datos recopilados antes de la hora de cambio a la suspensión (11:18) deben ser eliminados puesto que la columna únicamente recibe solución de CMC durante este tiempo.

Así también, a partir de las 11:18 se debe restar el tiempo “ t_{50} ” del tramo de entrada a la columna, que tiene un valor de 1 minuto y medio aproximadamente, lo cual se detalla en la sección 4.5.1, con lo cual se deberá introducir al MNMs los datos que hayan a partir de la hora 11:19:30 hasta el final.

4. Resultados

4.1 Estudio de granulometría del OH-U

Inicialmente no se consideró realizar una etapa de tamizado dentro los procesos de obtención del sólido sonicado (lote 3), pero al momento de realizar el estudio del transporte de las partículas se creyó que este factor podría ser determinante. Por esta razón, se procedió a tamizar el lote 4 de adsorbente sonicado, procurando obtener un diámetro de partícula inferior a 40 μm , y así poder compararlo con el OH-U del lote 3.

Los percentiles del tamaño de las partículas obtenidos por espectrometría de difracción láser, de los lotes 3 y 4 de sólido se muestran en la Tabla 4.1, en la que se puede observar como el proceso de tamizado reduce el tamaño predominante de las partículas de 50,30 μm a 44,50 μm , por lo tanto, los resultados son coherentes.

Tabla 4.1: Porcentajes de tamaño para el adsorbente sonicado tamizado y sin tamizar

Porcentaje en volumen (%)	Tamaño de partícula (μm)	
	OH-U tamizado (Lote 4)	OH-U sin tamizar (Lote 3)
10	1,96	1,87
50	17,20	16,70
90	44,50	50,30

De igual forma, se realizó una representación gráfica del porcentaje en volumen respecto al tamaño de partícula para ambos lotes testados, tal y como se muestra en la Figura 4.1. En este gráfico se observa cómo el proceso de tamizado contribuye a la reducción de partículas de gran tamaño, ya que por encima de un diámetro de 80 μm el porcentaje de partículas es prácticamente cero para el lote 4, a diferencia del lote 3 en el cual se observa esta tendencia para un diámetro superior a 100 μm .

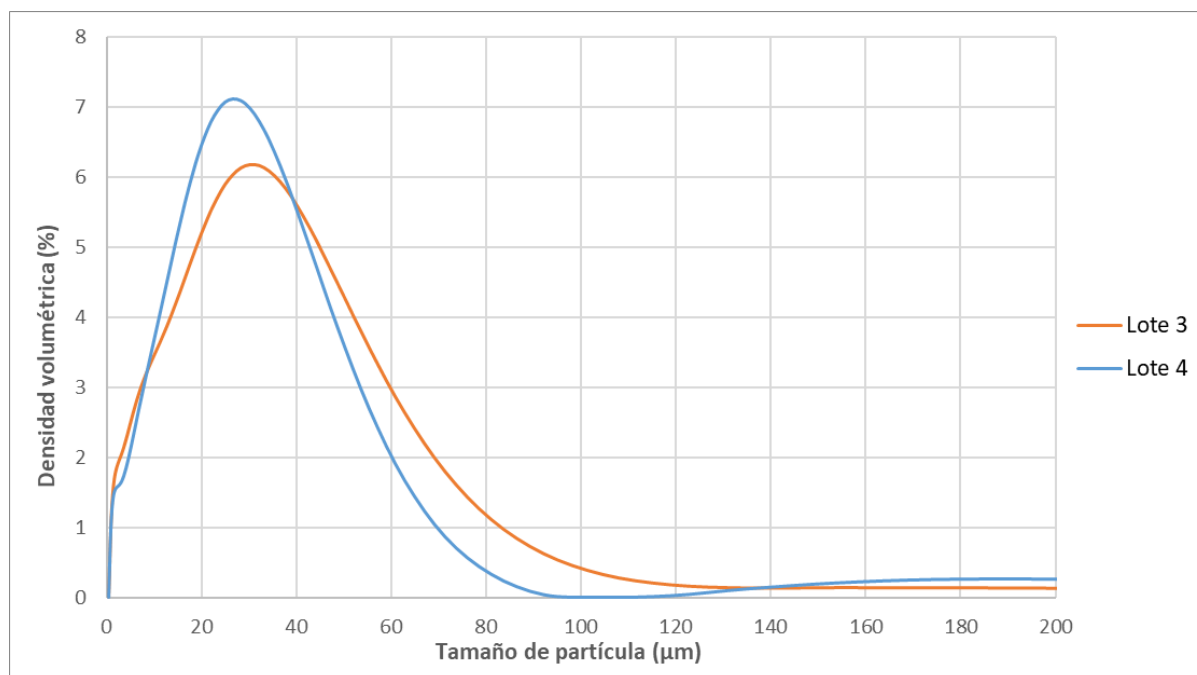


Figura 4.1: Distribución volumétrica del diámetro de partícula de los lotes 3 y 4 de OH-U

4.2 Caracterización química

Para contrastar la cantidad de hierro e hidróxido férrico presente en el adsorbente granular, expuesta en la ficha del fabricante (Anexo A), se estimó la concentración teórica de hierro considerando tanto la fórmula estequiométrica del hidróxido mostrado en la ficha $[\text{FeO}(\text{OH})]$, como la fórmula del hidróxido de hierro III $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$.

De igual forma, se compararon estos resultados teóricos con los valores obtenidos del análisis de hierro de una muestra de OH-G mediante espectrometría de absorción atómica (AAS) posterior a una digestión ácida (Tabla 4.2).

Si se toma en consideración que la pureza del adsorbente comercial es 100% hidróxido de hierro, la cantidad de hierro teórica que debe haber en él se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{Fe}_{\text{OH-G}} = \frac{PM_{\text{Fe}}}{PM_{\text{Hidróxido}}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

Por otra parte, considerando que el adsorbente comercial no está compuesto únicamente de hidróxido de hierro, también se estimó la pureza real del sólido a partir de los resultados experimentales de la cantidad de hierro obtenida del OH-G, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% \text{Hidróxido}_{\text{OH-G}} = \frac{m_{\text{Fe real}}}{PM_{\text{Fe}}} \cdot \frac{1 \text{ mol hidróxido}}{1 \text{ mol Fe}} \cdot \frac{PM_{\text{Hidróxido}}}{m_{\text{OH-G analizada}}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos del análisis del contenido de hierro del adsorbente granular, así como también se reflejan los cálculos teóricos del contenido de hierro si se considerara una pureza del 100% de hidróxido en el sólido.

Tabla 4.2: Resumen de análisis del contenido de hierro en el adsorbente granular

Masa de OH-G analizada (mg)	19,90
Masa real de hierro en OH-G analizado (mg)	7,90
Contenido real de Fe (%)	39,81
Fe teórico en FeO(OH) puro (%)	62,85
Fe teórico en Fe(OH) ₃ puro (%)	52,26
FeO(OH) real en OH-G (%)	63,34
Fe(OH) ₃ real en OH-G (%)	76,19

Si se comparan los valores expuestos en la tabla anterior, se observa como el contenido real de hierro del adsorbente es menor al que se esperaría si éste tuviese una pureza del 100% de hidróxido, por lo cual se corrobora que el OH-G no está formado únicamente por hidróxido de hierro, tal y como lo especifica el fabricante.

Por otra parte, si se comparan los valores reales obtenidos del análisis por AAS respecto a los datos del fabricante mostrados en el Anexo A, se observa como el porcentaje de hierro es ligeramente menor al mínimo especificado en la ficha del sólido comercial (40%), pero puede considerarse válido por cualquier tipo de pérdida de muestra que podría haberse dado durante el ensayo experimental.

De igual forma, comparando las fórmulas estequiométricas de los hidróxidos de hierro se constata que, para cumplir con el mínimo expuesto en las especificaciones del adsorbente (> 70%), éste tendría que estar constituido por Fe(OH)₃ ya que es el compuesto cuyo porcentaje está por encima de dicho valor mínimo.

4.3 Estabilidad de las suspensiones de adsorbente OH-U

En la Figura 4.2 y Figura 4.3 se puede observar la variación de la absorbancia a 500 nm para muestras de diversas suspensiones que poseen una concentración fija de OH-U (0,25 g/L), y una concentración variable de CMC. En dichos gráficos se puede ver que el estudio se realizó para el adsorbente sonicado de los lotes 1 y 2, tal y como se describe en el apartado 3.4.4, para periodos de tiempo de 15 y 20 minutos respectivamente (Figura 4.5).

Para hacer más entendible el análisis del estudio, se representa gráficamente la absorbancia normalizada de las diversas suspensiones, es decir, el cociente de la absorbancia puntual entre la inicial, para así poder ver la reducción de dicha magnitud con el paso del tiempo, debido a la sedimentación dentro de la cubeta.

En el gráfico se puede observar claramente que, la tendencia de la señal absorbida es disminuir con el paso del tiempo, así como también se evidencia como las suspensiones, de cada lote de sólido, tienen una mayor estabilidad conforme se aumenta la cantidad de CMC.

Por otra parte, se observa una mayor estabilidad en las suspensiones preparadas con el sólido del lote 1 (L1), pero la diferencia entre el descenso de la señal es menor a 10%, en 15 minutos, para la concentración máxima de CMC analizada en ambos lotes.

Por lo tanto, considerando que la concentración de sólido en las muestras tomadas puede ser ligeramente diferente, al igual que, la estabilidad del lote 2 se analizó por un mayor periodo de tiempo, se escoge emplear la concentración de 10 g/L de CMC como fondo de las suspensiones a emplear en el estudio de movilidad de partículas.

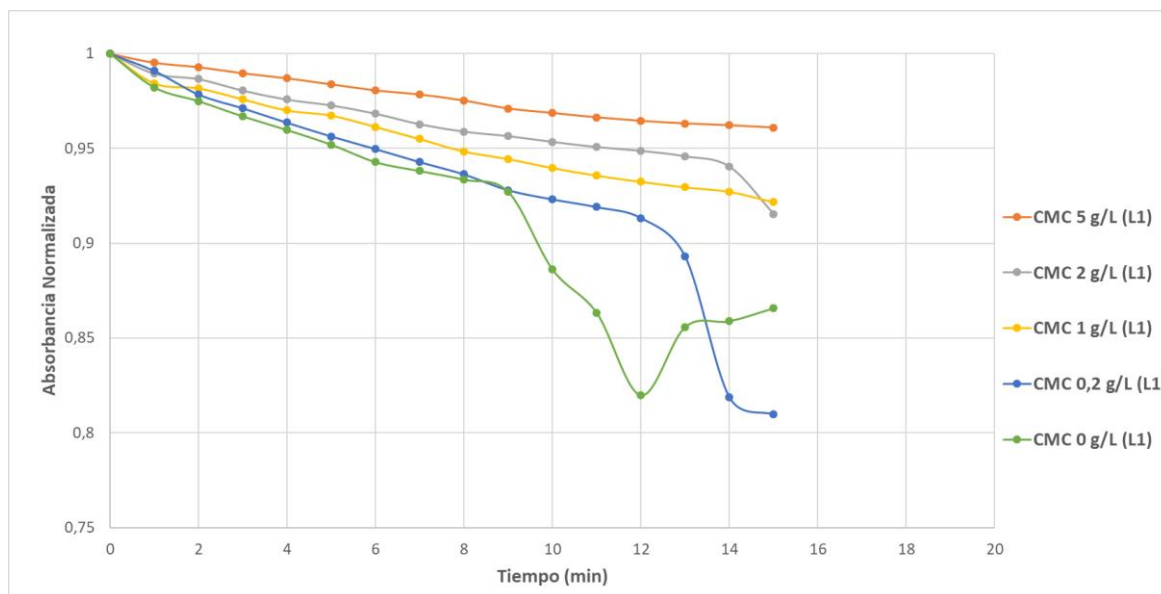


Figura 4.2: Absorbancia normalizada de suspensiones de concentración 0,25 g/L de OH-U (Lote 1), variando la concentración de CMC

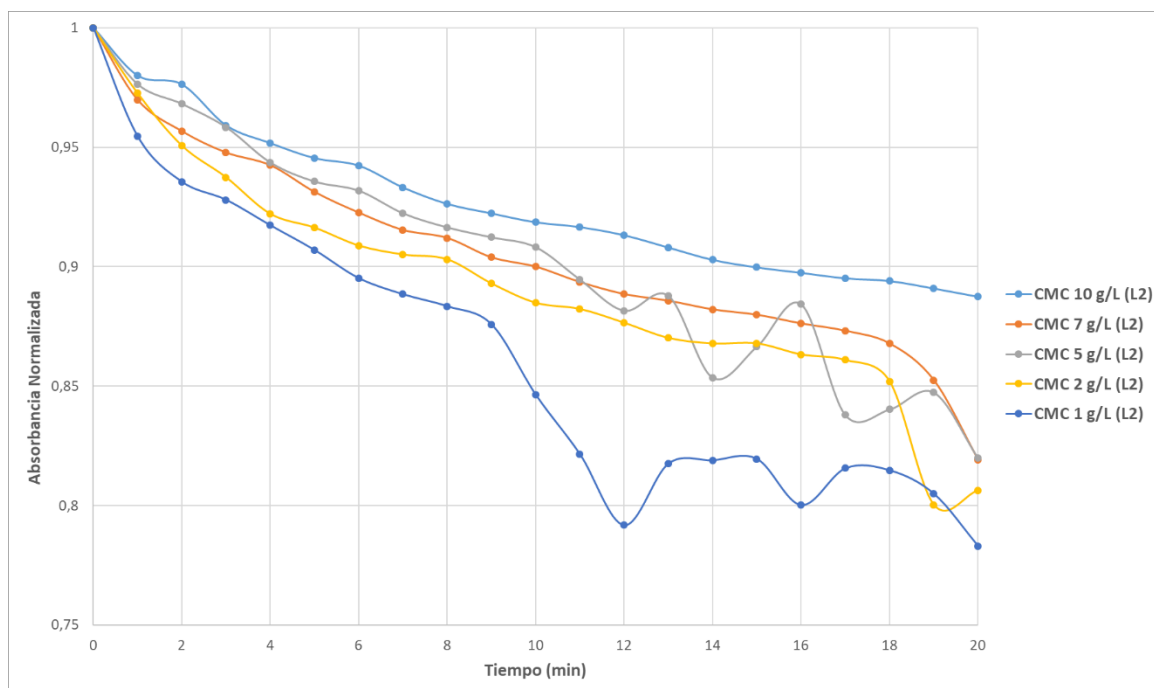


Figura 4.3: Absorbancia normalizada de suspensiones de concentración 0,25 g/L de OH-U (Lote 2), variando la concentración de CMC

De la misma forma, debido a que la concentración de sólido a emplear en el estudio de movilidad de partículas se analizó posteriormente a este estudio, se buscó establecer la concentración más alta de espesante para garantizar la estabilidad en caso de utilizar una mayor cantidad de sólido; puesto que una mayor concentración de OH-U implica más superficie activa para la aplicación prevista de este adsorbente.

Finalmente, en la Figura 4.4 se muestra la estabilidad de la absorbancia de una muestra de suspensión empleada en el estudio de movimiento de partículas, la cual tiene una concentración de 0,4 g/L de OH-U (Lote 4) y 10 g/L de CMC.

En esta segunda gráfica se observa como la tendencia es igual a la mostrada en la Figura 4.2 y Figura 4.3, y en este caso la concentración de sólido empleada es considerablemente mayor, casi el doble, por lo cual se constata que se ha tomado una correcta elección de la concentración de CMC, ya que la estabilidad de la suspensión se reduce menos del 10% en un periodo de 20 minutos.

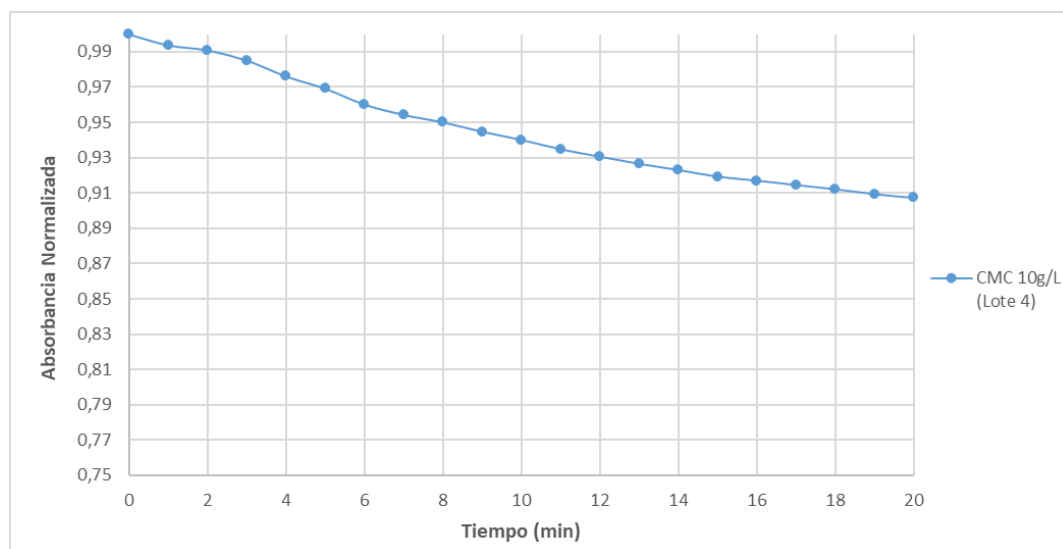


Figura 4.4: Absorbancia normalizada de una suspensión de concentración 0,40 g/L de OH-U (Lote 4) y 10 g/L de CMC

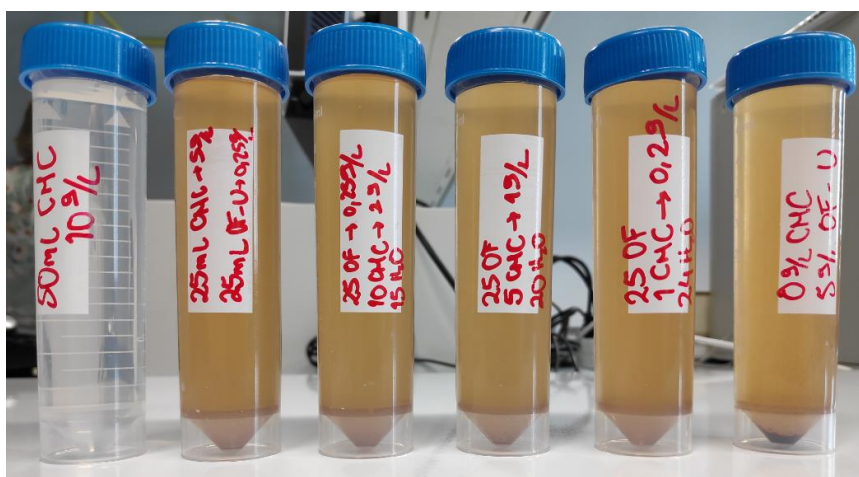


Figura 4.5: Suspensiones de adsorbente (Lote 1) del estudio de estabilidad

4.4 Intervalo de linealidad

En la Figura 4.6 se muestran los resultados del estudio del intervalo de linealidad entre la absorbancia, y la concentración de adsorbente, para diferentes longitudes de onda (400-800 nm).

A primera vista es bastante notorio como la relación entre las variables no es lineal dentro del rango de concentraciones estudiado, 0,05 a 5,00 g/L de OH-U. Este déficit de linealidad se incrementa conforme aumenta la concentración del adsorbente.

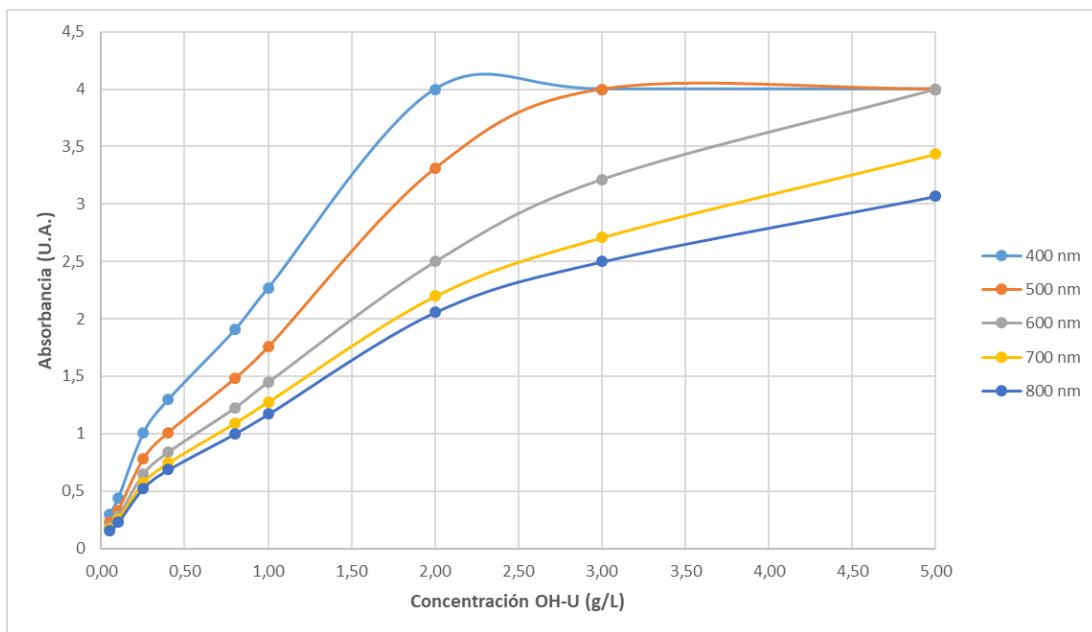


Figura 4.6: Absorbancias de suspensiones de diferente concentración de OH-U (Lote 2)

Dado que el propósito de este estudio es definir un intervalo de linealidad que permita asegurar una proporcionalidad directa entre las variables estudiadas, se analizaron los datos y se delimitó una zona en la cual el ajuste lineal se ajustara adecuadamente, tal y como se muestra en la Figura 4.7, y por tanto se pudiese contrastar, con un buen nivel de precisión y exactitud, el comportamiento de ambas propiedades.

Por consiguiente, se pudo determinar que el límite inferior del intervalo de linealidad es 0,05 g/L OH-U, y el límite superior queda definido en 0,40 g/L OH-U.

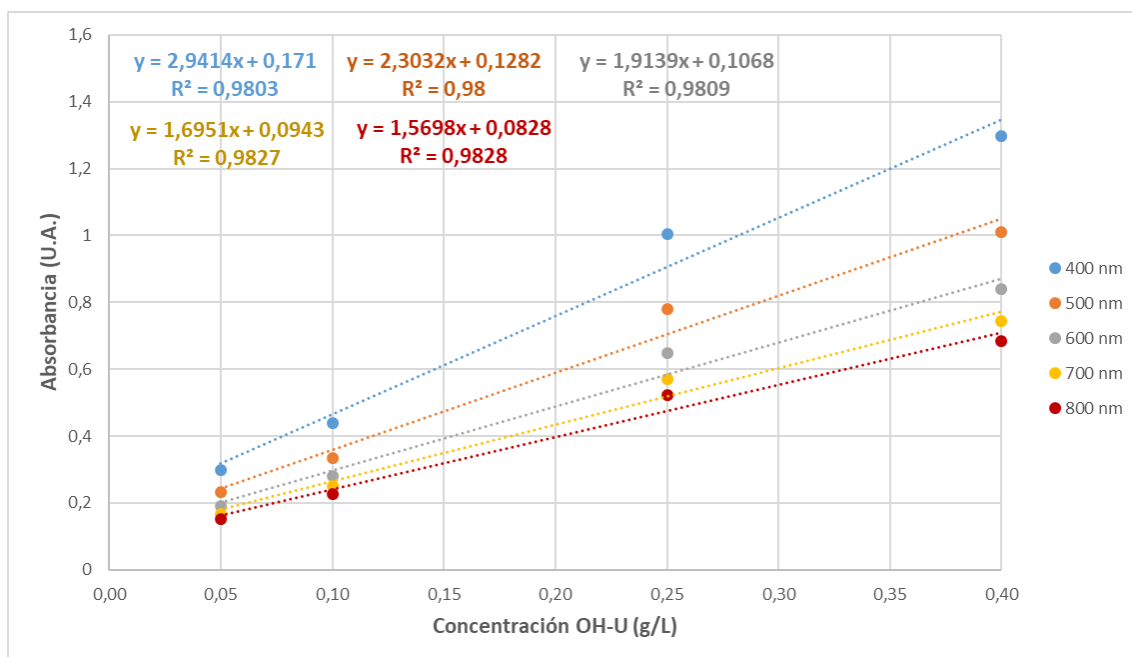


Figura 4.7: Aumento del intervalo lineal del gráfico de la Figura 4.6

Finalmente, también se realizó el estudio del intervalo de linealidad para muestras de suspensiones de diferente concentración de sólido, en este caso del lote 4 que corresponde al adsorbente sonificado tamizado. Los resultados de estos ensayos se representan en la Figura 4.8, donde se delimitó el análisis al intervalo definido previamente.

En este caso se puede observar claramente como el ajuste lineal es aún mejor que el conseguido en el primer estudio. Esta mejora puede deberse a la reducción del tamaño de partícula del lote 4 respecto al lote 2, lo cual permita una mejor distribución del sólido dentro de la suspensión, y, por tanto, un comportamiento más uniforme en la capacidad de absorbancia.

Así también, se debe destacar que la pendiente del lote 2 (Figura 4.7) es superior a la del lote 4 (Figura 4.8), pese a que se esperaba que esta última fuese superior debido al menor tamaño de partícula. Esto indica la variabilidad existente entre lotes.

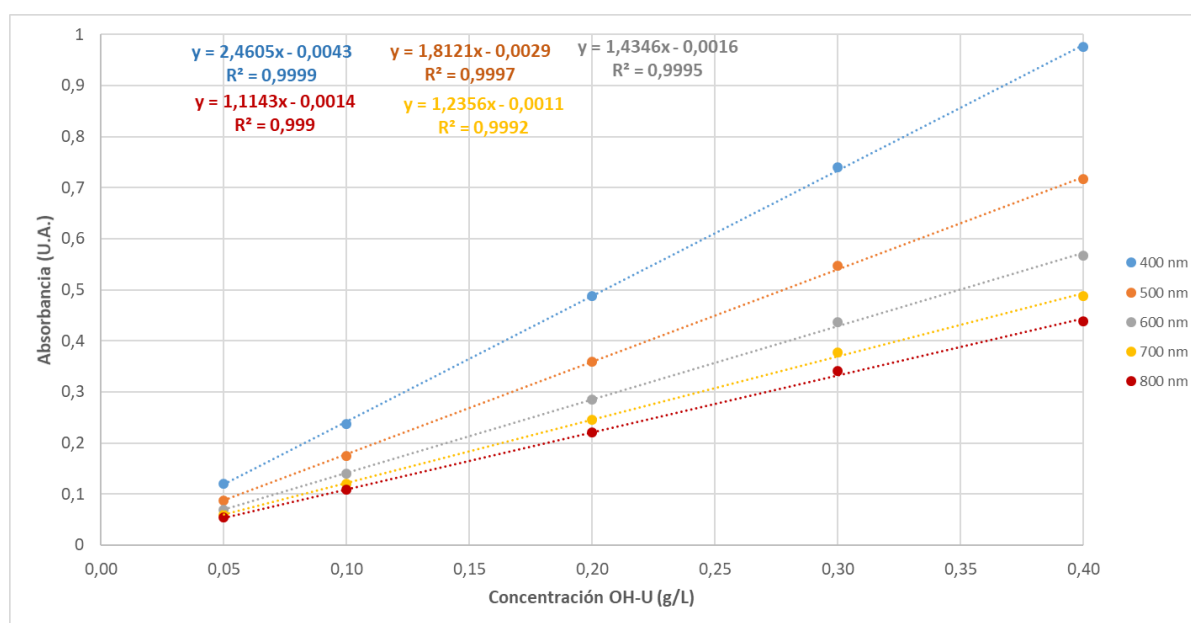


Figura 4.8: Intervalo de linealidad de absorbancia-concentración OH-U para las suspensiones del lote 4 de adsorbente

4.4.1 Selección de longitud de onda

En la Figura 4.9 está representado el espectro del lote 1 de adsorbente sonificado, tras cada ciclo de ultrasonido realizado. En dicho gráfico se observa como a mayor tiempo de sonicación, mayor es la absorbancia del sólido en todo el rango del espectro. Este comportamiento puede atribuirse a que, conforme se disgrega más el sólido, hay una mayor cantidad y superficie de partículas, que produce una mayor interacción con el haz de luz del espectrofotómetro.

Por otra parte, se observa que la absorbancia tiene una tendencia decreciente conforme se aumenta la longitud de onda del haz de luz empleado, así como también se verifica que el espectro tiene el mismo comportamiento en los 3 ensayos realizados, esto puede deberse a que la morfología y estructura del adsorbente granular no se ve significativamente modificada por el proceso de sonicación, lo cual puede observarse en las fotografías SEM que se muestran en el Anexo A.

Así pues, considerando que por debajo de 350 nm la cantidad de ruido en la señal de los equipos es ligeramente superior, se decide trabajar a una longitud de onda de 500 nm para minimizar el ruido de la señal.

Como la coloración de las partículas es roja, esto significa que absorben en el visible en el rango de 400 a 610 nm, y emiten el rango complementario (610 a 800 nm) que corresponde al color rojo. Este comportamiento supone que la “absorbancia medida” se debe a la combinación de absorción de luz más obturación de la luz.

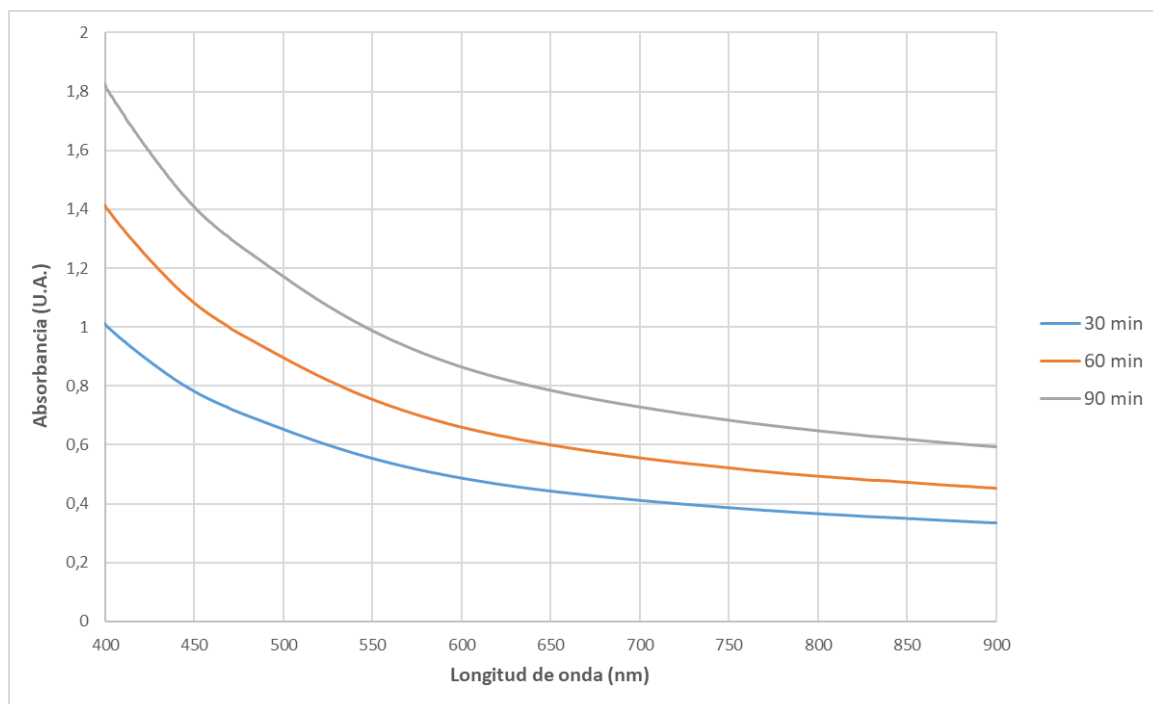


Figura 4.9: Espectro del adsorbente sonificado (Lote 1) para cada ciclo de ultrasonido

4.5 Caracterización de la columna

En primer lugar se estimó la densidad aparente y la porosidad de la arena empleada, mediante el uso de matraces tal y como se explica en el apartado 3.4.9.

En la Tabla 4.3 se muestran los datos a partir de los cuales se estimó la densidad aparente mediante la ecuación (3.3). Por otra parte, la porosidad se calculó mediante la ecuación (3.5), tomando en cuenta que el volumen de agua introducido dentro del matraz de arena calcinada sin tamizar fue de 1,8 mL, de manera que se obtuvo un valor de porosidad de 0,36 .

Finalmente se calculó también el valor de la densidad del material de acuerdo a la expresión (3.7), resultando un valor de 2413 kg/m^3 , el cual difiere en un 8,9% del valor bibliográfico reportado (2650 kg/m^3). (Gastone, Tosco, and Sethi 2014)

Tabla 4.3: Datos referentes al cálculo de la densidad aparente de la arena calcinada con y sin tamizado

	Arena tamizada (ϕ :1-1,2mm)	Arena calcinada sin tamizar
Masa del matraz vacío (g)	8,755	8,879
Masa del matraz lleno de arena (g)	16,423	16,599
Densidad aparente (g/cm ³)	1,534	1,544

Como se mencionó en el apartado 3.4.9, también se realizó el cálculo de la densidad aparente de la arena tamizada mediante pesajes de las columnas empleadas en el montaje experimental. En este caso, la densidad aparente fue calculada con la expresión (3.8), la porosidad con la (3.7) considerando la densidad bibliográfica reportada de la arena, y el volumen de poros según la ecuación (3.10).

En la Tabla 4.4 se muestran los valores de densidad aparente, porosidad y volumen de poros para las dos columnas empleadas en el proyecto, los cuales fueron calculados a partir de los datos de la Tabla 3.3, y también se añaden los valores encontrados mediante el método de matraz, para comparar.

Tabla 4.4: Comparativa entre medidas realizadas por pesadas de columna y método de matraz

	Columna 1	Columna 2	Arena tamizada (método matraz)
Densidad aparente (g/cm ³)	1,692	1,645	1,534
Porosidad	0,362	0,379	0,360 [Ec. (3.5)]
Volumen de poros a partir de porosidad (cm ³) [Ec. (3.10)]	1,905	2,024	1,894 (Columna 1) 1,922 (Columna 2)

En cuanto a la porosidad se verifica la coherencia de los resultados ya que, para medios conformados por arenas finas, arenas limosas y también arenas gruesas, los valores estimados de porosidad están comprendidos entre 0,2-0,5 (Sanders 1998).

De igual forma, en el estudio realizado por Gastone y colaboradores, del transporte de partículas de hierro en columnas empacadas con arena, el valor de porosidad obtenido era de 0,37, lo cual concuerda con la tendencia de los resultados obtenidos en este apartado del trabajo (Gastone, Tosco, and Sethi 2014).

4.5.1 Ensayos de trazador

A partir de la solución de trazador de concentración 0,1 M descrita en el apartado 3.4.7, se realizaron medidas de espectro en un rango de 190 nm a 800 nm para diferentes diluciones de la misma, y así se buscó determinar un pico de absorbancia que estuviese por debajo de una unidad, para poder vincular el comportamiento del trazador a una zona lineal.

Las soluciones de nitrato de sodio de concentración 0,1 M, 0,01 M y 0,001 M mostraban un pico de absorbancia por encima de 1 U.A., incluso mayor a 2 U.A., por lo cual se descartaron dichos valores y se procedió a realizar una nueva dilución.

Con respecto a la nueva solución de concentración 10^{-4} M, se obtuvo un máximo de absorbancia de 0,8743 U.A. ($\lambda = 201,8$ nm). Esto permitió definir el valor de 201,8 nm como la longitud de onda a la cual se realizarían los ensayos de trazador.

De esta forma quedó definida la concentración de las soluciones a inyectar en los estudios de trazador, con el fin de contrastar los parámetros de caracterización de las columnas calculados de manera estática, así como también para comprobar el volumen muerto de los tramos de conductos previos a la celda tipo Z del montaje.

- Montaje experimental sin columna

En primer lugar, para poder confirmar el volumen muerto de los conductos (Tramos A hasta D) del sistema mostrado en la sección 3.3 ($1,17 \text{ cm}^3$), se realizaron dos ensayos de inyección de trazador sin columna. La representación gráfica de los datos de absorbancia de ambos experimentos se representa en la Figura 4.10.

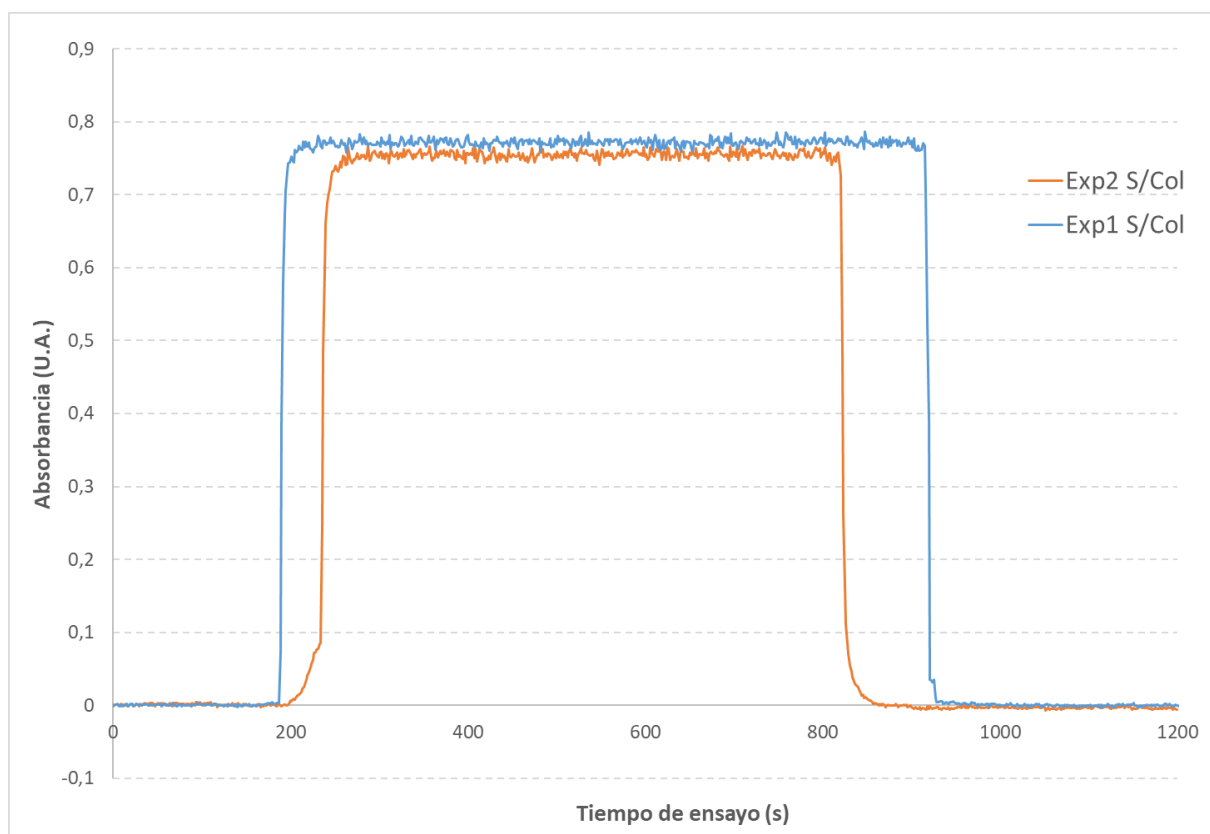


Figura 4.10: Ensayos de trazador para el montaje experimental sin columna

De la figura anterior se observa como el comportamiento de ambas curvas es bastante parecido, y el domo de las mismas se aproxima a un valor medio de absorbancia similar. Por lo tanto, se considera correcto la estimación del volumen muerto del sistema sin columna a partir de los valores de t_{50} y caudal experimental que se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5: Determinación dinámica del volumen muerto de los conductos del montaje experimental

	Exp1 S/Col	Exp2 S/Col
$t_{50\text{-promedio}}$ (s)	133	146
Caudal experimental (cm ³ /min)	0,536	0,523
Volumen muerto de conductos (cm ³)	1,19	1,27
Volumen muerto promedio de conductos (cm ³)	1,23	

Este valor promedio del volumen de los conductos es ligeramente superior al calculado de acuerdo a las dimensiones de los mismos, lo cual puede deberse a que en el cálculo por tramos no incluye el volumen del tramo de la celda Z, y también puede haber inexactitud en el valor de longitud de los conductos.

Por tanto, ya que la diferencia entre los dos valores de volumen muerto de conductos es menor al 10%, se considera apropiado emplear los ensayos de trazadores para estimar este tipo de parámetro.

- Tramo de entrada a la columna

Como se mencionó anteriormente, estos ensayos se realizaron para poder estimar el volumen muerto de los conductos A, B y C de la Figura 3.14, o dicho de otra forma, para determinar el tiempo que tarda en llegar un fluido desde el extremo de succión hasta la entrada de la columna.

En la Figura 4.11 se muestran las curvas experimentales de las experiencias realizadas, donde se puede observar como el comportamiento de las tres curvas es equivalente y se alcanza un valor promedio de absorbancia prácticamente igual.

Por otra parte, también es posible comparar el volumen muerto de los tramos de conducto, que de acuerdo al valor estimado por las dimensiones de los mismos (Tabla 3.2) debe ser de 0,74 cm³. En la Tabla 4.6 se muestra que el valor promedio experimental es de 0,68 cm³, el cual difiere en un 8,1% del valor estimado por las dimensiones.

Tabla 4.6: Datos del parámetro " t_{50} " para el tramo de entrada a la columna

Ensayo	$t_{50\text{-promedio}}$ (s)	Caudal experimental (cm ³ /min)	Volumen muerto (cm ³) [Ec. (3.11)]
Exp1 Entrada	92	0,458	0,70
Exp2 Entrada	94	0,423	0,66
Exp3 Entrada	95	0,424	0,67
Promedio	94	0,435	0,68

Así pues, la robustez obtenida de los datos experimentales se constata en el cálculo del parámetro " t_{50} ", tal y como se muestra en la Tabla 4.6, donde se observa la ligera diferencia entre los resultados de los 3 ensayos.

Este valor de " t_{50} " será empleado para ajustar los datos experimentales del estudio de transporte de partículas al momento de introducirlos al software MNMs.

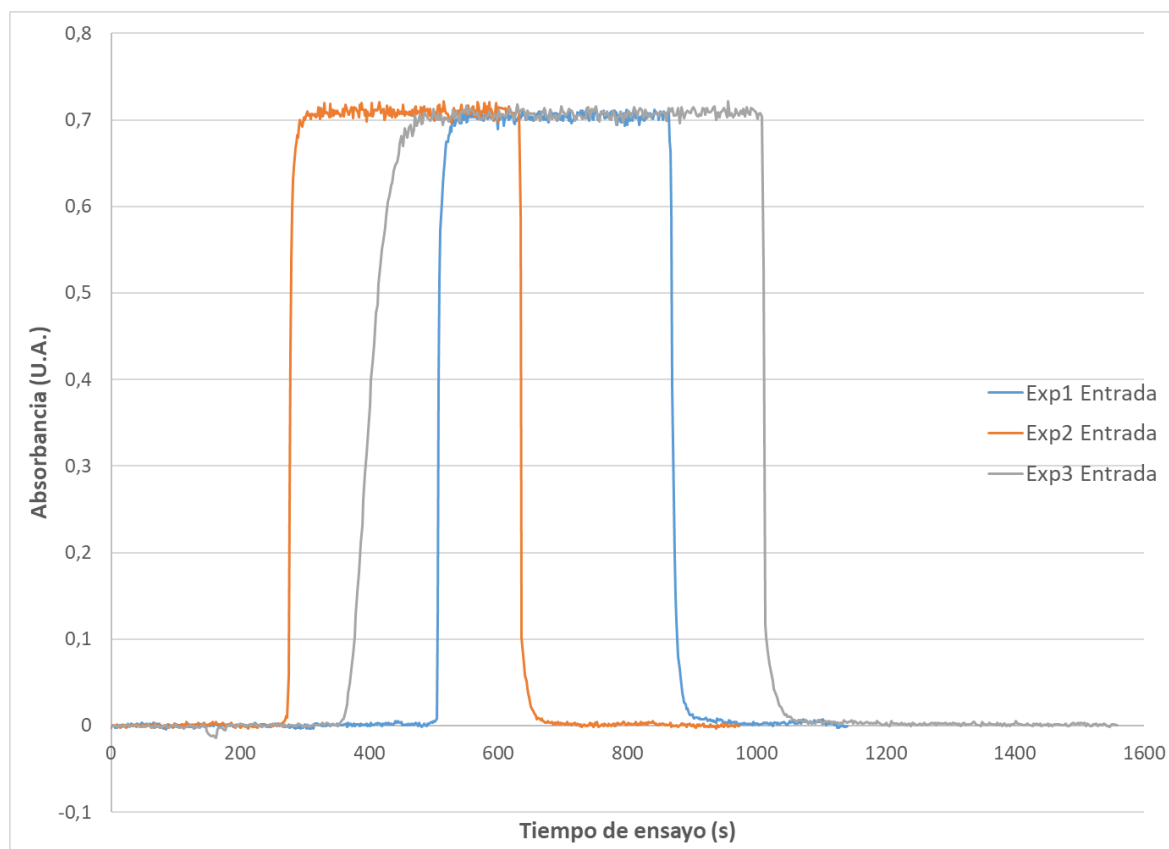


Figura 4.11: Ensayos de trazador para el tramo de conductos de entrada a la columna

Por consiguiente, debido a la buena reproducibilidad del ensayo y la similar tendencia de los datos experimentales, se confirma la conveniencia y facilidad de emplear el nitrato de sodio como trazador, permitiendo realizar estudios, para determinar volúmenes muertos y así estimar tiempos de recorrido de los fluidos.

- Montaje experimental con columna

En la Figura 4.12 se muestra la representación gráfica de los datos obtenidos de los estudios de inyección de trazador haciendo uso de la columna 1 en el montaje experimental.

En dicha gráfica se observa como el comportamiento de ambas curvas es análogo, pero existe una ligera diferencia entre los valores máximos de señal registrados. Esta diferencia es menor de un 5% por lo cual no se considera significativa.

Por otra parte, también es notable la inestabilidad de la señal del tramo final de la primera experiencia (Exp1 Col1), lo cual se atribuye a la posible incidencia, bajo la cubierta de la celda tipo Z, de luz proveniente del laboratorio. Así también, como se trabaja a una longitud de onda próxima al límite inferior del equipo empleado, las medidas eran más propensas a mostrar interferencias.

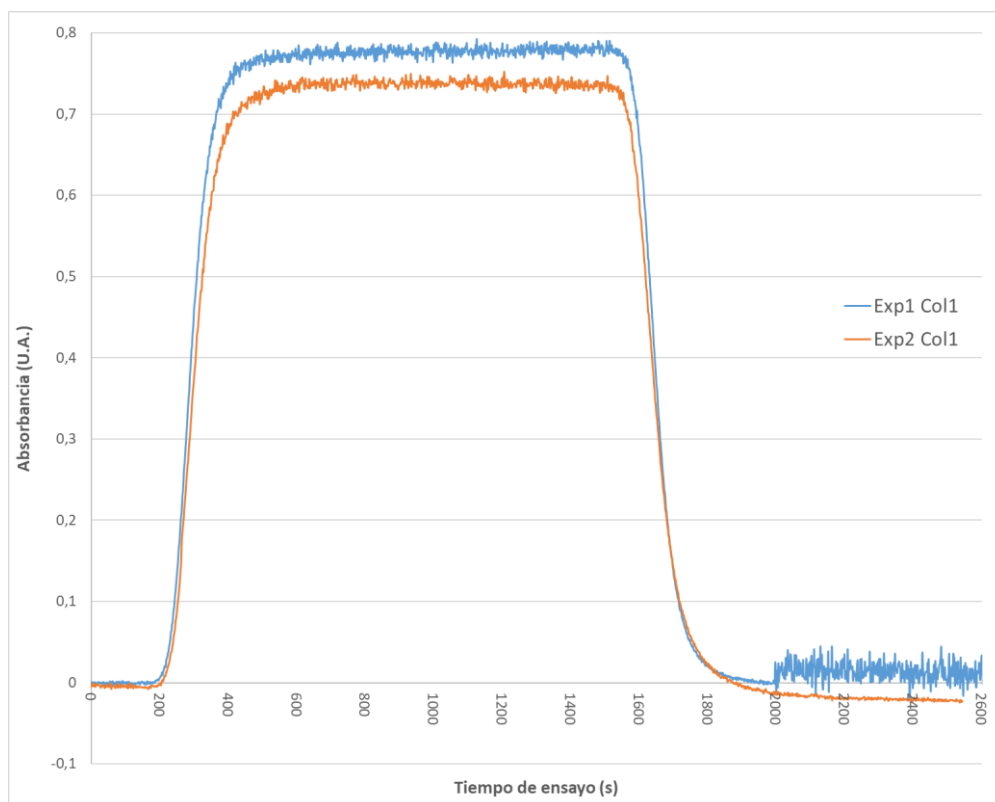


Figura 4.12: Ensayos de trazador para el montaje experimental con la columna 1

En lo que respecta a los parámetros de volumen muerto obtenidos de estos ensayos, en la Tabla 4.7 se muestran los valores empleados para obtener el volumen muerto promedio del conjunto experimental estudiado. Estos datos ratifican la poca discrepancia existente entre ambas experiencias.

Asimismo, si tomamos en cuenta los valores de volumen muerto de columna obtenidos por medidas estáticas (uso de matraces y pesadas de columnas), mostrados en la Tabla 4.4, junto al valor del volumen muerto de conductos obtenido por ensayos de trazador (Tabla 4.5), se obtiene un volumen muerto del sistema bastante aproximado al 3,23 mostrado en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7: Parámetros asociados a los ensayos de inyección de trazador en el montaje experimental con columna 1

	Experiencia 1 (Exp1 Col1)	Experiencia 2 (Exp2 Col1)
$t_{50\text{-promedio}}$ (s)	376	407
Caudal experimental (cm ³ /min)	0,493	0,497
Volumen muerto del sistema (cm ³) [Ec.(3.11)]	3,09	3,37
Volumen muerto promedio del sistema (cm ³)	3,23	

Del mismo modo, este estudio se realizó para el montaje experimental con la columna 2. Las curvas de datos experimentales se muestran en la gráfica de la Figura 4.13, en la cual se observa que, al igual que los ensayos en la columna 1, el comportamiento de las curvas es equivalente.

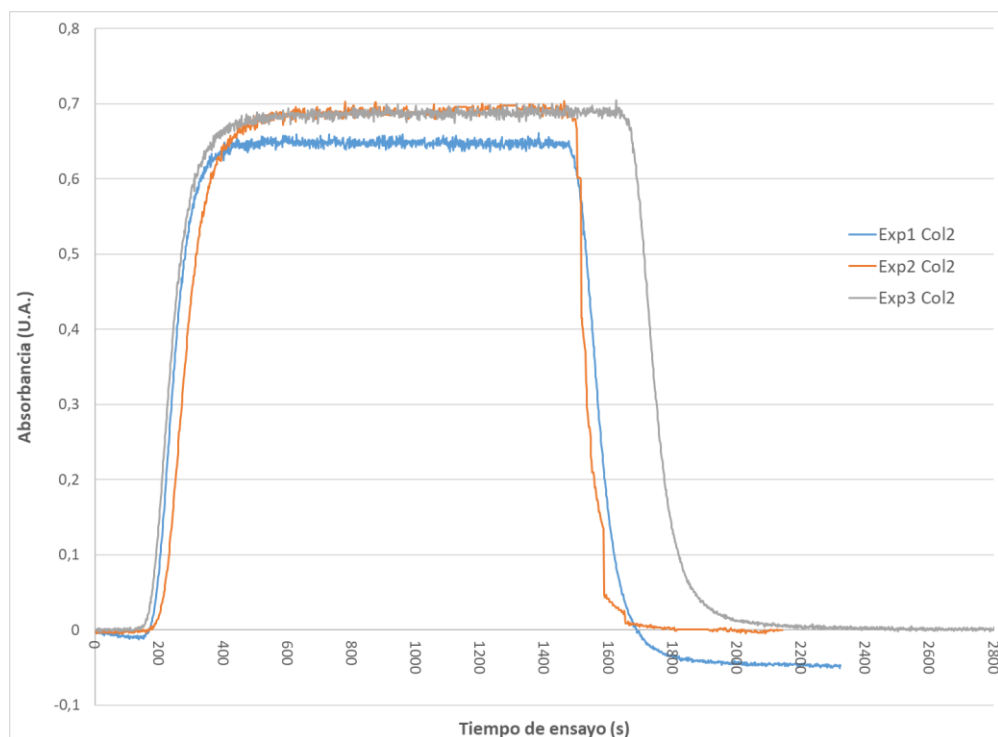


Figura 4.13: Ensayos de trazador para el montaje experimental con la columna 2

En la Tabla 4.8 se muestran los valores obtenidos de volumen muerto o de poros en cada experiencia realizada. En este caso es más notorio la diferencia existente entre las repeticiones del estudio, sobre todo en el valor de caudal experimental, donde se observa una disminución de dicho valor lo cual puede estar relacionado a un reordenamiento de la arena dentro de la columna, o acumulación de suciedad en los conductos.

Por lo tanto, es de esperar que esta mayor disparidad en los caudales medidos conduzca a un mayor error en el cálculo del volumen muerto de la columna 2.

Tabla 4.8: Parámetros asociados a los ensayos de inyección de trazador en el montaje experimental con columna 2

	Experiencia 1 (Exp1 Col2)	Experiencia 2 (Exp2 Col2)	Experiencia 3 (Exp3 Col2)
$t_{50-\text{promedio}}$ (s)	335	329	330
Caudal experimental (cm ³ /min)	0,523	0,502	0,482
Volumen muerto del sistema(cm ³)	2,92	2,75	2,65
Volumen muerto promedio del sistema (cm ³)	2,77		

Finalmente en la Tabla 4.9 se muestra una comparativa de los valores de porosidad y volumen muerto obtenidos por medidas estáticas (pesajes de columna) y dinámicas (ensayos de trazador) para ambas columnas.

El cálculo del volumen muerto de ambas columnas, asociado a los ensayos de trazador, se obtuvo por diferencia del valor del volumen muerto del montaje experimental con cada columna (Tabla 4.7 y Tabla 4.8) y el volumen muerto de los conductos (Tabla 4.5).

En dicha tabla se puede observar como para la primera columna ambos métodos de medida proporcionan resultados bastante parecidos, mientras que, para la columna 2 ocurre todo lo contrario, donde la diferencia entre los valores obtenidos es evidente.

Por esa razón, no se puede asegurar que el método de determinación por ensayos de trazador sea totalmente fiable, ya que existen varias fuentes de error asociadas a la determinación del caudal experimental, las cuales pueden afectar el resultado obtenido del estudio.

Así pues, es recomendable emplear ambos métodos de caracterización de la columna para contrastar los datos y así poder identificar posibles errores asociados a las medidas.

Tabla 4.9: Comparativa de determinación estática y dinámica de parámetros de la columna

	Columna 1	Columna 2
Volumen de poros por medidas estáticas (cm ³) (Tabla 4.4)	1,90	2,02
Volumen de poros por ensayos de trazador (cm ³)	2,00	1,54
%Error volumen de poros (respecto a medida estática)	5,26	23,76
Porosidad por medidas estáticas	0,36	0,38
Porosidad por ensayos de trazador	0,38	0,28
%Error porosidad (respecto a medida estática)	5,55	26,32

En resumen, este estudio también ha sido útil para comparar el comportamiento de los sistemas, con y sin columna, donde se debe destacar que existe una menor pendiente en las transiciones de la señal medida en los ensayos con columna.

Por último, en la Tabla 4.10 se recopilan los volúmenes de poro de trazadores inyectados en las experiencias con columna. Estos valores muestran que indiferentemente del valor de volumen muerto de columna empleado para la ecuación (3.12), ya sea el obtenido por ensayos de trazador o medidas estáticas con matraces, la relación de volúmenes de poro inyectados es superior a 4.

Los resultados obtenidos de esta relación permiten sostener el argumento de que se logra establecer el estado estacionario durante la realización de todos estos ensayos.

Tabla 4.10: Volúmenes de poros inyectados en los ensayos de trazador para montajes con columna

	Caudal experimental (cm ³ /min)	Tiempo total de ensayo (min:s)	Volúmenes de poro inyectado (VP) [ensayos de trazador]	Volúmenes de poro inyectado (VP) [medidas estáticas]
Exp1 Col1	0,493	22:30	5,55	5,84
Exp2 Col1	0,497	22:30	5,59	5,89
Exp1 Col2	0,523	22:30	7,64	5,83
Exp2 Col2	0,502	19:30	6,36	4,85
Exp3 Col2	0,482	25:30	7,98	6,08

4.6 Modelado de ensayos de trazador con columna

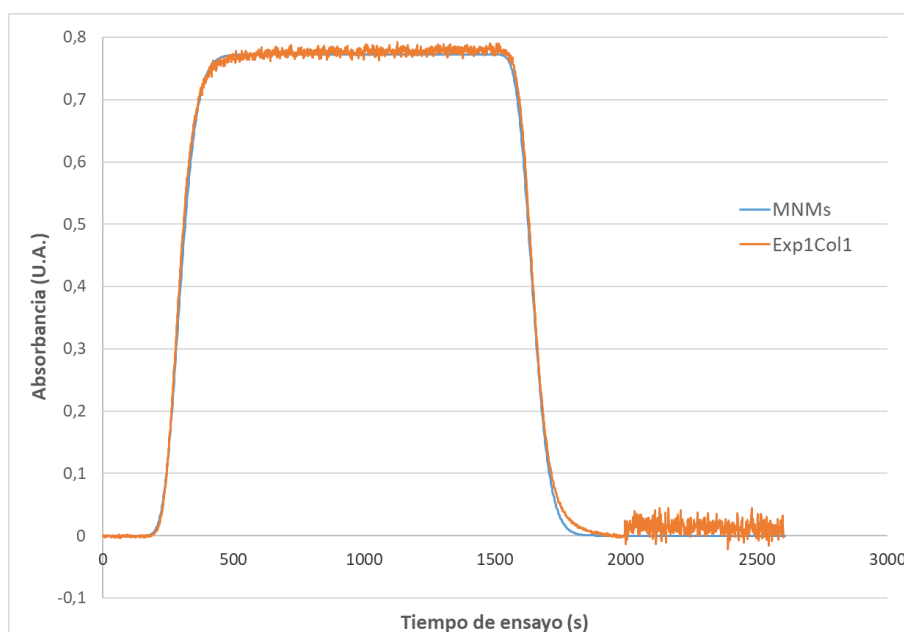
Una vez realizados los ensayos de trazador a través de los sistemas con columna, se procede a introducir los datos experimentales en el software de modelado MNMs, para ajustar la simulación del programa a los resultados empírico, y así poder comparar los valores de porosidad.

Los datos introducidos al software parten desde el instante en el que se puede afirmar que la solución de trazador comienza a pasar a través de la columna. Este ajuste se realiza restando el tiempo muerto de los conductos A, B y C, en la base de tiempo, de acuerdo a lo explicado en el apartado 3.4.12

Para la ejecución de estas simulaciones son necesarios los parámetros de longitud y radio de cada columna (Tabla 3.3), el caudal experimental correspondiente, la densidad de los granos de arena, para lo cual se empleó el valor reportado en la bibliografía (2650 kg/m^3 (Gastone, Tosco, and Sethi 2014)), y finalmente la porosidad, que en este caso se varió hasta encontrar un correcto ajuste de los datos y la simulación, partiendo del valor obtenido de las medidas estáticas.

Es importante comentar, que en el caso del ajuste de MNMs se obtiene una pseudo-porosidad, ya que incluye, no solamente los espacios vacíos de la columna, sino también el del conducto de salida (Tramo D) y la entrada de la celda Z.

En la Figura 4.14 se visualizan los datos experimentales (color naranja) y la predicción del software (color azul) de los ensayos realizados con la columna 1. En estos gráficos se puede observar que se ha logrado un correcto ajuste de los datos experimentales respecto al modelado del software, sobre todo para la primera experiencia.



(a)

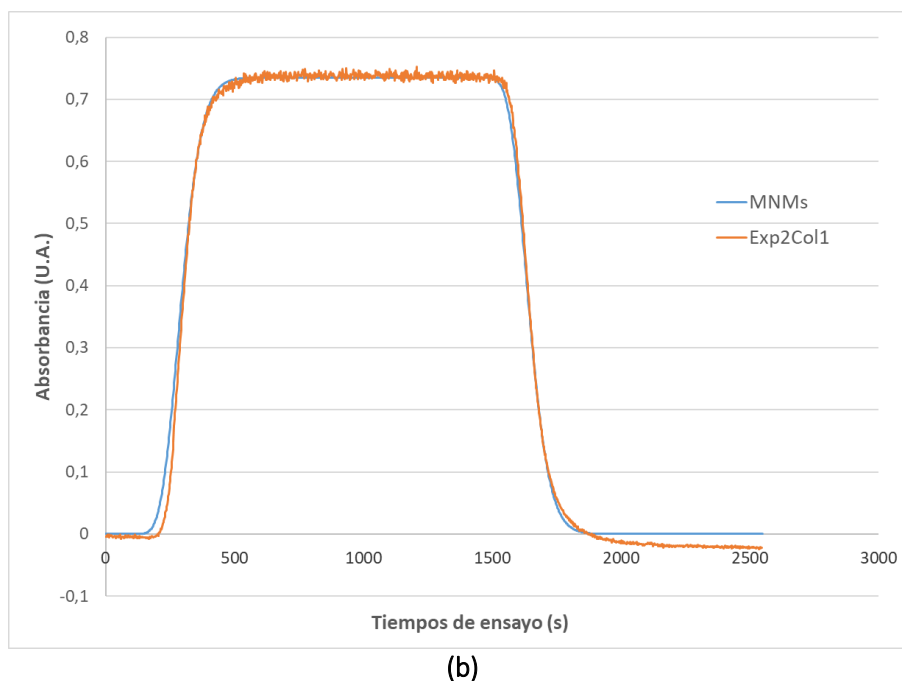


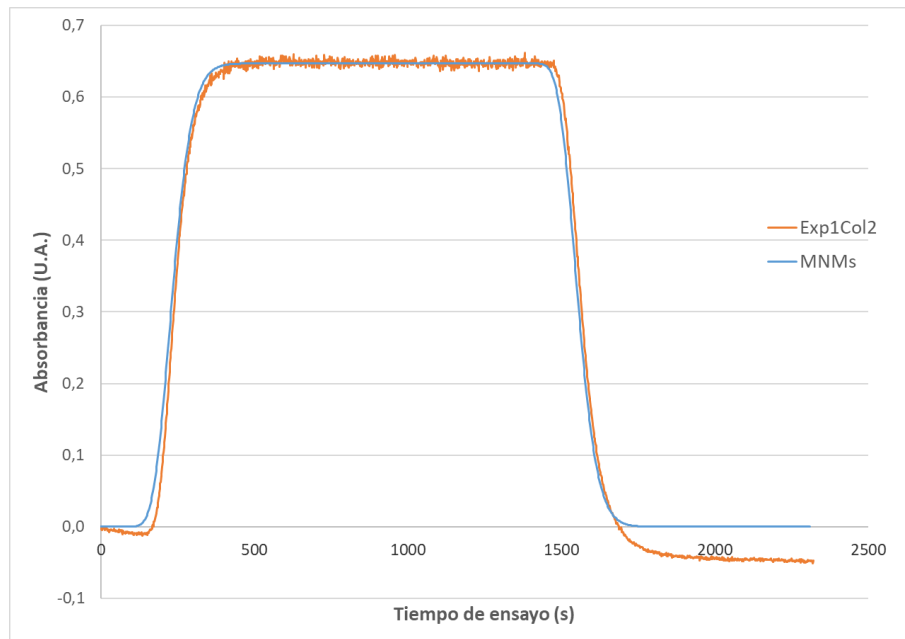
Figura 4.14: Datos experimentales y simulación de los ensayos con trazador: (a) Exp1Col1. (b) Exp2Col1

Introduciendo el valor estático de porosidad (Ver Tabla 4.11) se observaba un menor ajuste entre la curva experimental y la modelada, generalmente manifestado en forma de traslación. Por esta razón, se ha ajustado el valor de dicha propiedad mediante las simulaciones.

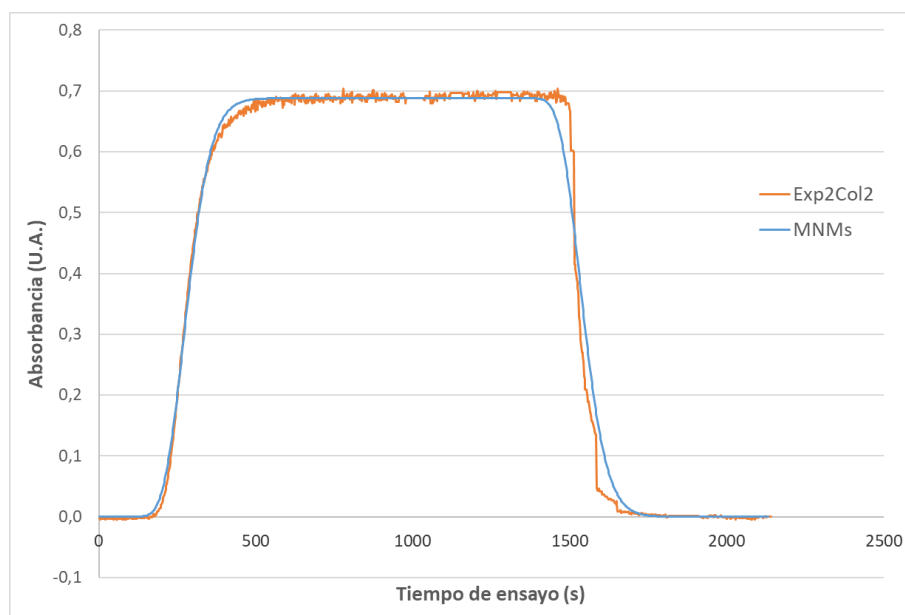
Seguidamente, se realizó la simulación para los ensayos realizados con la columna 2. En este caso se observó que, para las experiencias 1 y 3 (Figura 4.15 (a) y Figura 4.16) el comportamiento modelado se ajusta correctamente sin necesidad de ajustar la porosidad.

En el caso del segundo ensayo de la columna 2 (Figura 4.15 (b)), se observaba una traslación usando el valor de porosidad por medidas estáticas, y por ende se procedió a aumentarlo para lograr un mejor ajuste de los datos.

No obstante, es notable como éste representa el ajuste menos favorable, sobre todo en el tramo de descenso de la curva, lo cual se vincula a perturbaciones en la medida de los datos experimentales por la presencia de burbujas de aire en los conductos.



(a)



(b)

Figura 4.15: Datos experimentales y simulación de los ensayos con trazador: (a) Exp1Col2. (b) Exp2Col2

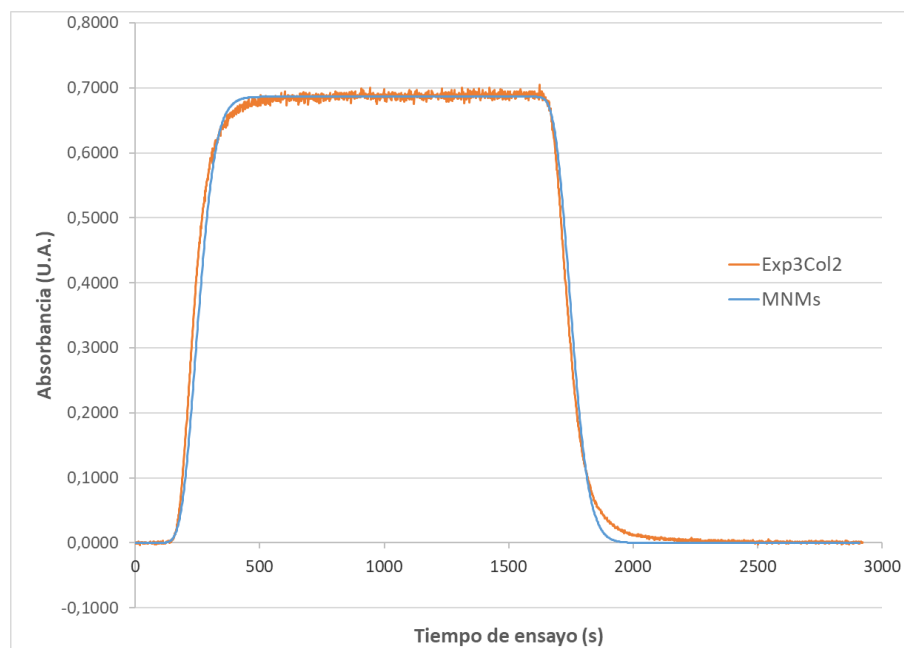


Figura 4.16: Datos experimentales y simulación del ensayo con trazador Exp3Col2

Debe destacarse como diferencia entre el comportamiento teórico y real de las curvas, que el software no toma en consideración la estabilidad de la señal, y por tanto siempre muestra un retorno al estado de absorbancia cero, cuando esto no siempre se cumple a nivel experimental debido a una posible estabilización incompleta de la fuente de luz.

Sin embargo, aun cuando el valor de porosidad ha tenido que ser modificado en ciertos casos para conseguir un buen ajuste de los datos, se debe resaltar la conveniencia del uso de esta herramienta para predecir el comportamiento de la inyección de una solución de trazador a través de un montaje experimental de laboratorio con columna.

En la Tabla 4.11 se recogen los valores de pseudo-porosidad obtenidos de la simulación en MNMs, junto con el valor supuesto inicialmente de acuerdo a las medidas estáticas. De aquí puede verse como para la columna 1 se consigue un buen ajuste de los datos incrementando en un 27,8% el valor de porosidad obtenido por medida estática.

Por otra parte, en cuanto a los ensayos de la columna 2 se puede observar una menor diferencia entre la medida estática y dinámica de la porosidad, aun cuando el segundo ensayo difiere de esta tendencia, pero como se comentó anteriormente, debido a ciertas alteraciones en las medidas de este ensayo, es pertinente su descarte.

Tabla 4.11: Parámetros obtenidos de las simulaciones respecto al valor de porosidad por medida estática

	Exp1 Col1	Exp2 Col1	Exp1 Col2	Exp2 Col2	Exp3 Col2
Porosidad por medidas estáticas	0,36		0,38		
Pseudo-porosidad dinámica [MNM]	0,46	0,46	0,38	0,44	0,38
Dispersividad (m) [MNM]	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$

Además, en la Tabla 4.11 también se muestra otro parámetro denominado dispersividad, el cual está asociado a la capacidad que posee el medio poroso para dispersar mecánicamente el soluto que

circula a través de él. Este valor se ve influenciado por la porosidad, la morfología de los granos, entre otras cosas, y se determina generalmente de forma experimental.

La determinación de la dispersividad del medio se hace generalmente con ensayos de trazadores, por lo cual ha sido de gran importancia la realización de estas experiencias, ya que dicho parámetro será empleado en el modelado del estudio de transporte de partículas.

Finalmente, el valor de pseudo-porosidad obtenido mediante el ajuste del software MNMs será el empleado para la simulación del transporte de partículas de adsorbente, ya que esta medida podría considerarse como el valor asociado al comportamiento real del sistema, en contraste a las estimaciones estáticas realizadas.

Así también, debe destacarse que este valor de pseudo-porosidad dinámica es superior al valor estático, debido a que se está tomando en cuenta una nueva columna, o dicho en otras palabras, una columna hipotética formada por la columna y el tramo de conducto D (Figura 3.14), ya que el detector (Celda Z) no está conectado directamente a la salida de la columna.

En definitiva, es posible que las discrepancias identificadas sean netamente consecuencia de las fuentes de error vinculadas a los ensayos experimentales. Aun así, el uso de este software para realizar estudios de simulación del transporte de un soluto, como el nitrato de sodio, resulta bastante útil y acertado.

4.7 Estudio de transporte de partículas

Para la realización de los ensayos de inyección de suspensión de adsorbente sonificado, se mantuvo la longitud de onda escogida de acuerdo al apartado 4.4.1 (500 nm), de manera que se pudiese reducir el ruido o las posibles interferencias en las medidas registradas. Así como también procurar que el comportamiento de las partículas sea producto de la combinación de absorción y obturación de luz.

4.7.1 Columna 1

En primer lugar, se procedió a inyectar una suspensión de concentración 0,4 g/L de adsorbente sonificado del lote 3, a través del montaje experimental con la columna 1 (absorbancia teórica de 1,05 U.A.). La representación de los datos experimentales de este ensayo se muestran en la Figura 4.17, donde se observa que el ensayo fue interrumpido y no se realizó el último tramo de inyección de solución de CMC.

Esta interrupción del ensayo se realizó debido a que se observó una retención considerable de sólido en el primer tramo de la columna (Figura 4.18 (a)), lo cual se detectó debido a que el líquido recogido al final del sistema se veía bastante clarificado (Figura 4.18 (b)).

Una vez detectada la retención de sólido, se continuó inyectando la suspensión para comprobar si finalmente estas partículas serían arrastradas, lo cual no ocurrió. Además, también se quería evaluar si la tendencia de la curva se estabilizaba en un valor de absorbancia igual al teórico de 0,4 g/L, lo cual tampoco sucedió tras más de 40 minutos de inyección.

Finalmente se interrumpió dicho ensayo experimental y se decidió preparar el lote 4 de adsorbente sonificado y tamizado, tal y como se describió en la sección 3.4.2.

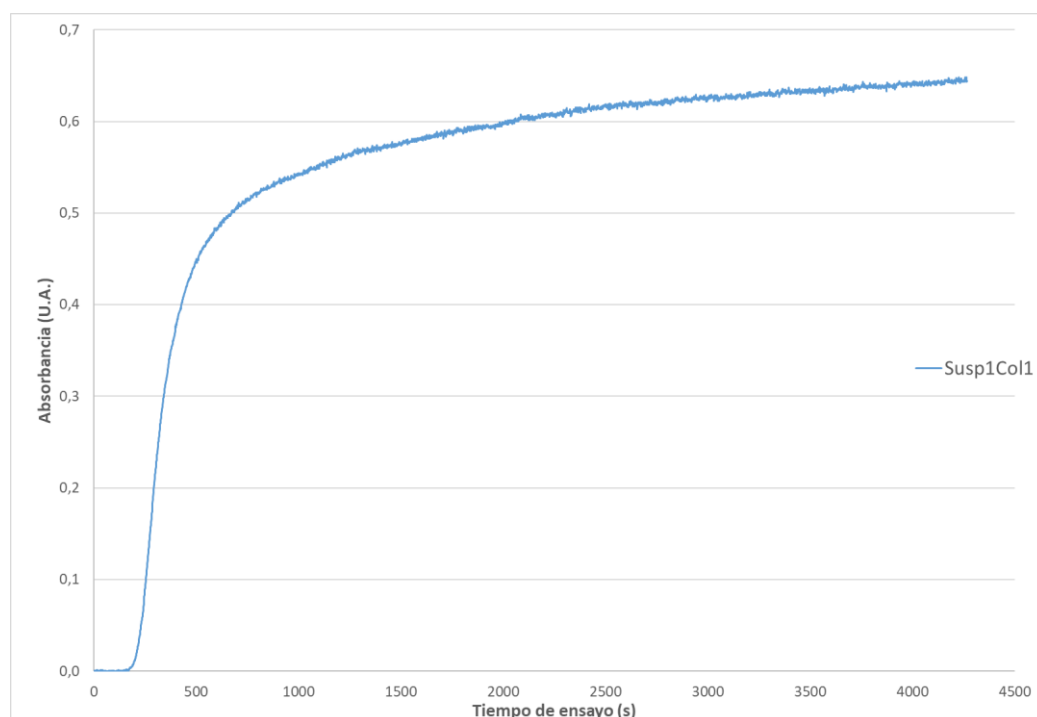
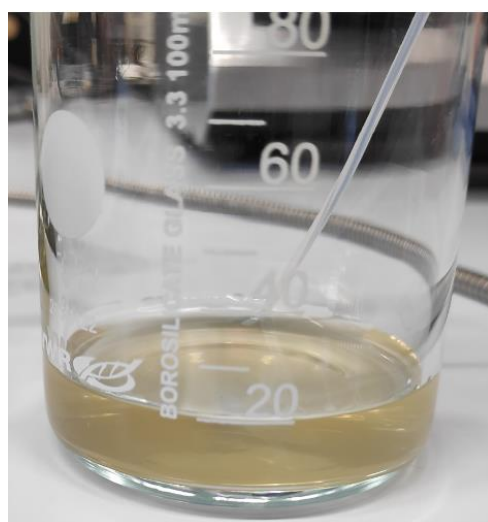
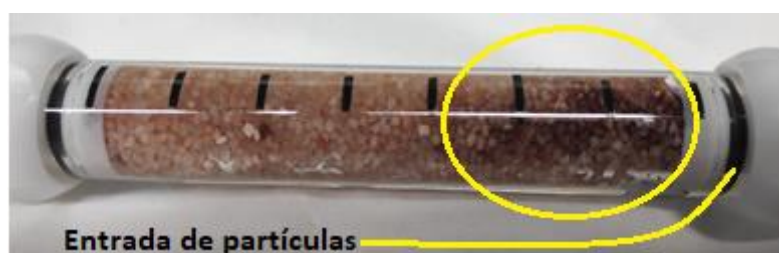


Figura 4.17: Ensayo experimental del transporte de partículas de adsorbente sonicado (Lote 3) a través del montaje experimental con columna 1



(a)



(b)

Figura 4.18: Ensayo experimental Susp1Col1. (a): líquido clarificado obtenido al final del montaje. (b): retención del adsorbente en la columna 1

4.7.2 Columna 2

Posteriormente se realizaron inyecciones de una suspensión de concentración 0,4 g/L de adsorbente sonicado del lote 4, a través del montaje con la columna 2 por triplicado. Los datos experimentales se representan en la Figura 4.19.

En esta figura se puede destacar que el tiempo de inyección en la primera experiencia es el más extenso, ya que se quería comprobar si se lograba una estabilización de la medida de absorbancia tal y como ocurría en los ensayos de trazador, pero esto no se consiguió al igual que en la experiencia realizada con el sólido del lote 3 en la columna 1.

Por otra parte, también es notable que los valores de absorbancia varían en los 3 ensayos, siendo mayor para la tercera repetición, seguidamente de la segunda y por último la primera. Un factor que puede estar relacionado con esta tendencia es la cantidad de partículas que quedan retenidas dentro de la columna después de cada ensayo.

Así también, otro factor a considerar es la concentración real de adsorbente inyectada a través del sistema, puesto que, por tratarse de una suspensión, puede existir una variación en la concentración.

Para analizar el efecto de la variación de concentración de adsorbente en los estudios de transporte de partículas, se realizaron análisis del contenido de hierro de la mayoría de suspensiones inyectadas.

En el Anexo B se detallan las concentraciones reales medidas de muestras de la suspensión inyectada de la primera y segunda experiencia, lo cual fue determinado después de realizados estos ensayos.

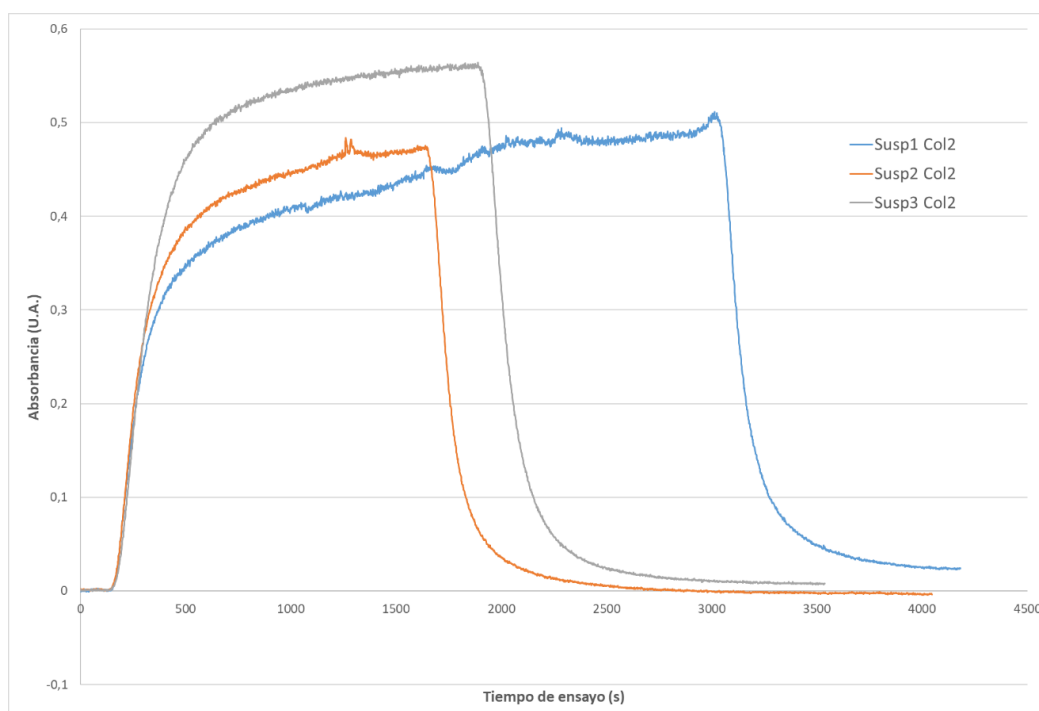


Figura 4.19: Ensayos experimentales del transporte de partículas de adsorbente sonicado (Lote 4) a través del montaje experimental con columna 2

4.7.3 Condiciones de los ensayos de transporte de partículas

Gracias al estudio de análisis de contenido de hierro, se determinó que la muestra de la prueba “Susp2 Col2” tenía una concentración de 393,20 mg/L, mayor a la obtenida de la muestra de la suspensión inyectada en la experiencia “Susp1 Col2” (365,44 mg/L). De ahí que la señal de absorbancia registrada sea ligeramente superior para el segundo ensayo.

En cuanto a la concentración de la suspensión inyectada en el ensayo “Susp3 Col2”, no se realizó la medida para determinar el contenido de hierro, ya que las muestras se enviaron al centro externo de análisis antes de la realización de dicho ensayo, pero siguiendo la tendencia de las otras experiencias, se podría inferir que su concentración es mayor a 393,20 mg/L.

Asimismo, los datos experimentales de la curva de inyección en el sistema con columna 1 (Figura 4.17), muestran valores de absorbancia mayores a los de la inyección en el sistema con columna 2 (Figura 4.19), lo cual también se puede comprobar con los datos expuestos en el Anexo B, ya que la muestra analizada de la prueba “Susp1 Col1” poseía un valor de concentración mayor (411,41 mg/L).

Finalmente, en la Tabla 4.12 se muestran los datos de caudal experimental y el tiempo total de inyección de suspensión, los cuales se emplearon para estimar la relación de volúmenes de poro inyectados, calculando el volumen muerto de la columna a partir de la ecuación (3.10), haciendo uso del promedio de pseudo-porosidad dinámica obtenido del software MNMs para cada columna (Tabla 4.11).

Tabla 4.12: Datos experimentales de inyección de suspensión de adsorbente en montaje experimental con columnas

	Caudal experimental (cm ³ /min)	Tiempo de inyección de partículas (h:min:s)	Volúmenes de poro inyectados [VP]
Susp1 Col1	0,424	01:12:43	12,74
Susp1 Col2	0,501	48:30	11,97
Susp2 Col2	0,505	25:30	6,35
Susp3 Col2	0,476	29:30	6,92

De los datos anteriormente expuestos se puede sostener que el estado estacionario se logró establecer en los estudios de transporte de partículas, ya que se inyectó más de 5 veces el volumen de poros de la columna, de acuerdo al valor de porosidad dinámica definido mediante el software MNMs.

En resumen, la tendencia de las curvas experimentales del transporte de partículas de adsorbente sonificado difiere al de las curvas de los ensayos de trazador, ya que no alcanza un valor estable de absorbancia máxima, lo cual está asociado a interacción de las partículas de OH-U con el medio poroso (retención de partículas).

Así también, existe una mayor variabilidad entre las experiencias del estudio de inyección de adsorbente, ya que, por tratarse de una suspensión, existe un gradiente de concentración dentro de la misma, contrario a la concentración uniforme que se obtiene de una solución.

4.8 Modelado de ensayos de transporte de partículas con MNMs

4.8.1 Normalización de concentraciones inyectadas e inputs

Para finalizar el apartado experimental del presente trabajo, se modelaron los ensayos de transporte de adsorbente OH-U, para contrastar el comportamiento experimental y modelado del sistema, así como para determinar qué tipo de interacción se establece entre las partículas y el medio (Blocking, Straining, Linear, ...).

Los datos introducidos al software parten desde el instante en el que se puede argumentar que la suspensión comienza a pasar a través de la columna. Este ajuste se realiza restando el tiempo muerto de los conductos A, B y C, de la base de tiempo, de acuerdo a lo explicado en el apartado 3.4.12.

Además del ajuste de tiempo que se debe realizar sobre los datos experimentales, también se debe hacer una modificación ya que, las ecuaciones que describen el modelado de transporte de partículas en el software empleado, están en base a la concentración del sólido y no a la absorbancia medida en los ensayos.

Por esta razón, se han empleado las ecuaciones de ajuste lineal discutidas en el apartado 4.4, de acuerdo al lote de sólido empleado en el ensayo de transporte de partículas, para convertir los datos de absorbancia obtenidos mediante el software *Ocean View* a valores de concentración de sólido aptos para introducir al MNMs.

En la Tabla 4.13 se muestran los parámetros de las ecuaciones de las rectas de acuerdo al lote de sólido empleado. De esta manera, sustituyendo los valores correspondientes de pendiente y corte con el eje “Y” en la expresión (4.3), se realiza el cambio de datos de absorbancia a concentración.

$$\text{Concentración}_{OH-U} = \frac{\text{Absorbancia} - b}{m} \quad (4.3)$$

Tabla 4.13: Parámetros de ajuste lineal para la conversión de datos del estudio de transporte de partículas

	Lote de OH-U empleado	Pendiente “m”	Término independiente “b”	Concentración teórica (mg/L) (Anexo B)	Absorbancia teórica (U.A.)
Susp1 Col1	Lote 3	2,3032	0,1282	411,41 (M5)	1,076
Susp1 Col2	Lote 4	1,8121	-0,0029	365,44 (M6)	0,659
Susp2 Col2				393,20 (M7)	0,709
Susp3 Col2				N.A.	N.A.

Para el caso del ensayo “Susp3Col2” se ha supuesto una concentración teórica de 400 mg/L, ya que no se tomó una muestra de la suspensión inyecta y, por tanto, no se realizó el análisis del contenido de hierro.

El valor de concentración teórica también ha sido empleado para simular el comportamiento que debería obtenerse si no hubiese interacción entre las partículas de adsorbente y el medio poroso, y así poder comparar los datos obtenidos a través de las simulaciones y la conseguida experimentalmente.

Seguidamente se realiza la introducción de datos que el software requiere para realizar las simulaciones. Como se detallará, se han modelado los estudios en base a mecanismos de “Straining”, con un valor de parámetro $\beta=0,432$. (Bradford and Bettahar 2006)

En la Tabla 4.14 se recopilan todos los inputs para cada uno de los ensayos modelados, de transporte de partículas de adsorbente.

Tabla 4.14: Inputs utilizados en la simulación de ensayos de transporte de partículas de adsorbente OH-U

	Susp1 Col1	Susp1 Col2	Susp2 Col2	Susp3 Col2
Longitud de columna (m)	$6,70 \cdot 10^{-2}$	$6,80 \cdot 10^{-2}$		
Radio de la columna (m)	$5,00 \cdot 10^{-3}$			
Caudal de descarga (m³/s)	$7,07 \cdot 10^{-9}$	$8,34 \cdot 10^{-9}$	$8,41 \cdot 10^{-9}$	$7,94 \cdot 10^{-9}$
Dispersividad (m)	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$		
Porosidad de lecho	0,46	0,38		
Densidad de arena (kg/m³)	2650			
Diámetro medio de granos de arena (m)	$1,10 \cdot 10^{-3}$			

Una vez introducidos los datos, se procedió a ejecutar las simulaciones de los ensayos realizados. Es importante comentar que se ha partido, en toda simulación, de una columna inicialmente sin partículas en disolución ni sobre el sólido contenido en ella.

4.8.2 Modelado de ensayos de partículas en columna 1

En la Figura 4.20 se muestran los datos experimentales y la simulación obtenida para el ensayo “Susp1Col1”, y también se ha añadido una curva, partiendo de la concentración teórica de la suspensión inyectada, que muestra la tendencia que se obtendría si no hubiese interacción entre las partículas y el medio poroso.

En esta representación gráfica se observa como claramente no se alcanza la concentración teórica de la suspensión inyectada, obteniéndose un máximo de 68,44% de dicha concentración después de 71 minutos de inyección.

La diferencia entre la curva gris y la experimental (naranja), en términos de área, indica visualmente que se inyecta una mayor cantidad de partículas de las que se recupera, por lo tanto, existe una acumulación dentro de la columna. Esto está relacionado a las posibles interacciones del sólido adsorbente con el medio, ya que éstas se retienen considerablemente en el tramo inicial de la columna tal y como se puede apreciar en la Figura 4.18 (b).

Así también, debe destacarse que, de acuerdo a los datos introducidos al software, la simulación describe correctamente el comportamiento experimental observado. Solamente es notable que la curva modelada muestra una tendencia más rígida en el tramo de subida de concentración.

Esta diferencia en la suavidad de la curvatura depende de varios factores, uno de los cuales es el valor de la dispersividad, lo cual se observó durante el modelado de los ensayos. En esta sección se presentan los mejores resultados, habiendo procurado lograr un correcto ajuste.

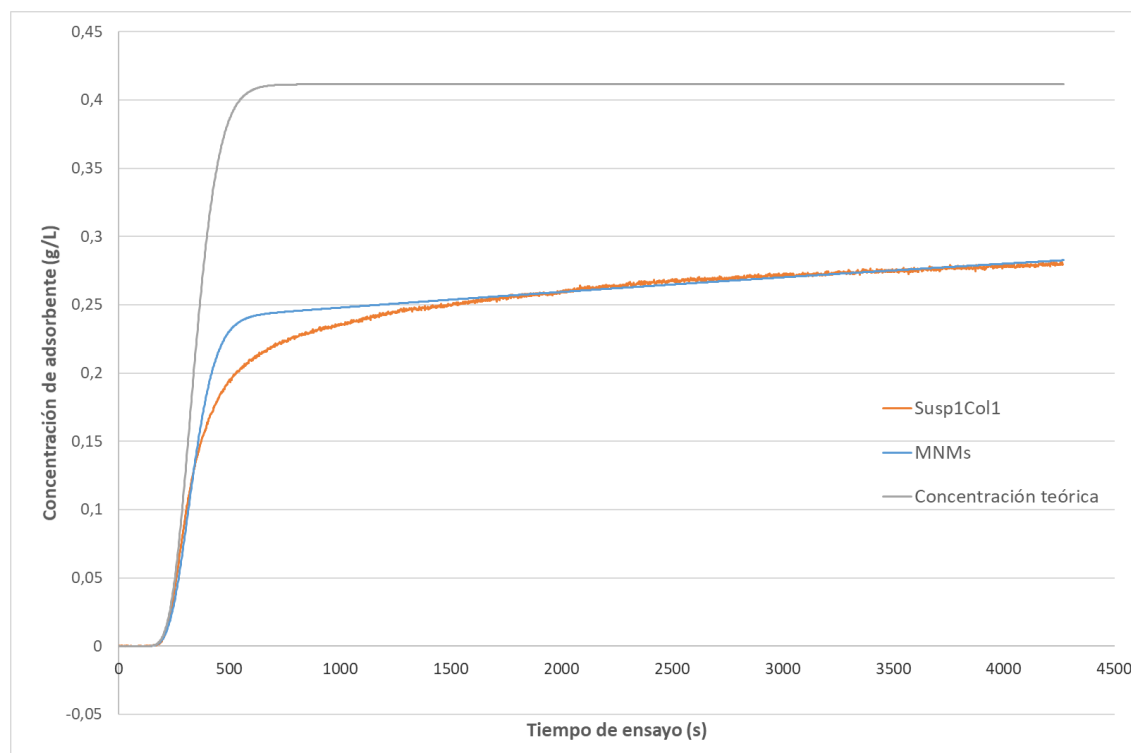


Figura 4.20: Datos experimentales y simulación del ensayo de inyección de partículas Susp1Col1

Por otra parte, también es importante comentar que el valor de porosidad a lo largo de la inyección de adsorbente tal vez tampoco es constante, puesto que la retención del sólido OH-U obstruye espacios vacíos del medio, así como también puede producirse un reajuste de las partículas de arena dentro de la columna, generando variaciones en dicha propiedad.

De esta forma, teniendo en cuenta que existen consideraciones o asunciones que el software emplea para realizar las simulaciones, se puede afirmar que, en términos generales, el ajuste del transporte de partículas en la columna 1 es bastante apropiado.

4.8.3 Modelado de ensayos de partículas en columna 2

Con el fin de analizar el ajuste de las simulaciones para los ensayos de inyección de adsorbente en la columna 2, considerando que el ensayo de la columna 1 se interrumpió por la elevada retención de partículas, se realizó el modelado de datos de acuerdo a los inputs mostrados en la Tabla 4.14.

En las siguientes 3 figuras (Figura 4.21, Figura 4.22 y Figura 4.23) se encuentran representados los datos experimentales en color naranja, la curva obtenida de la simulación en MNMs (color azul), y también se ha añadido la curva de concentración teórica de la suspensión inyectada (color gris), para las 3 experiencias de inyección en la columna 2.

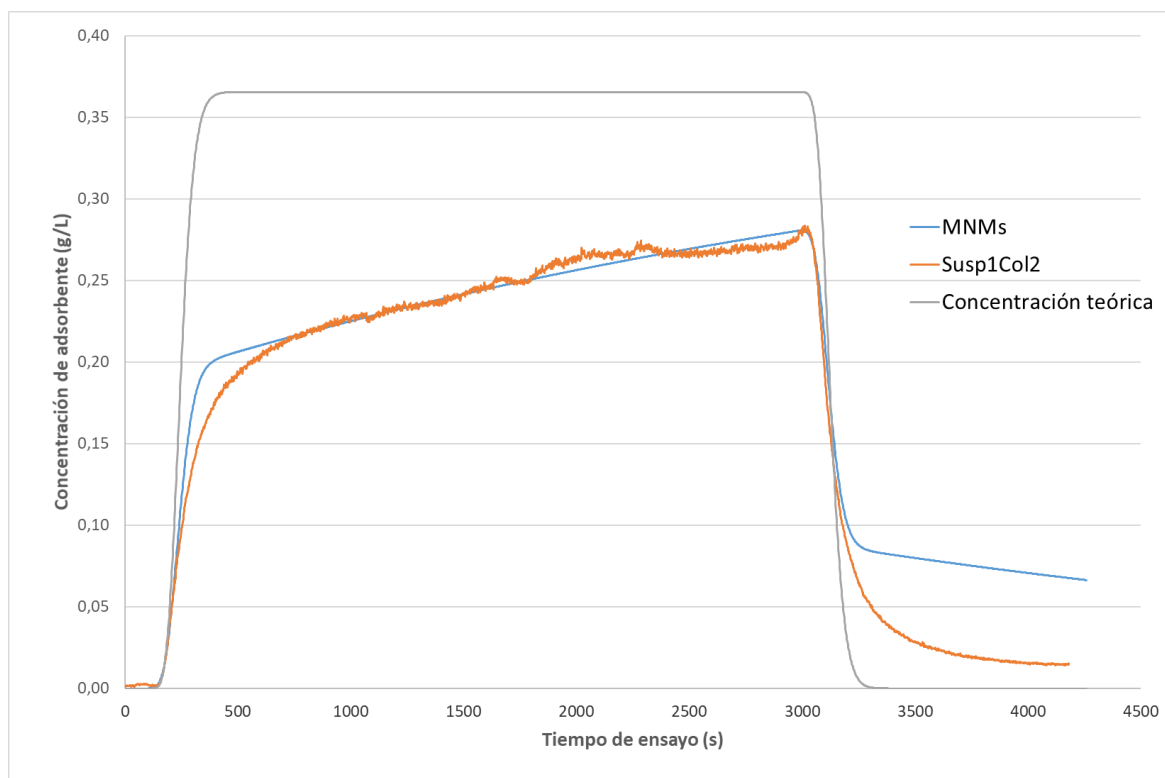


Figura 4.21: Datos experimentales y simulación del ensayo de inyección de partículas Susp1Col2

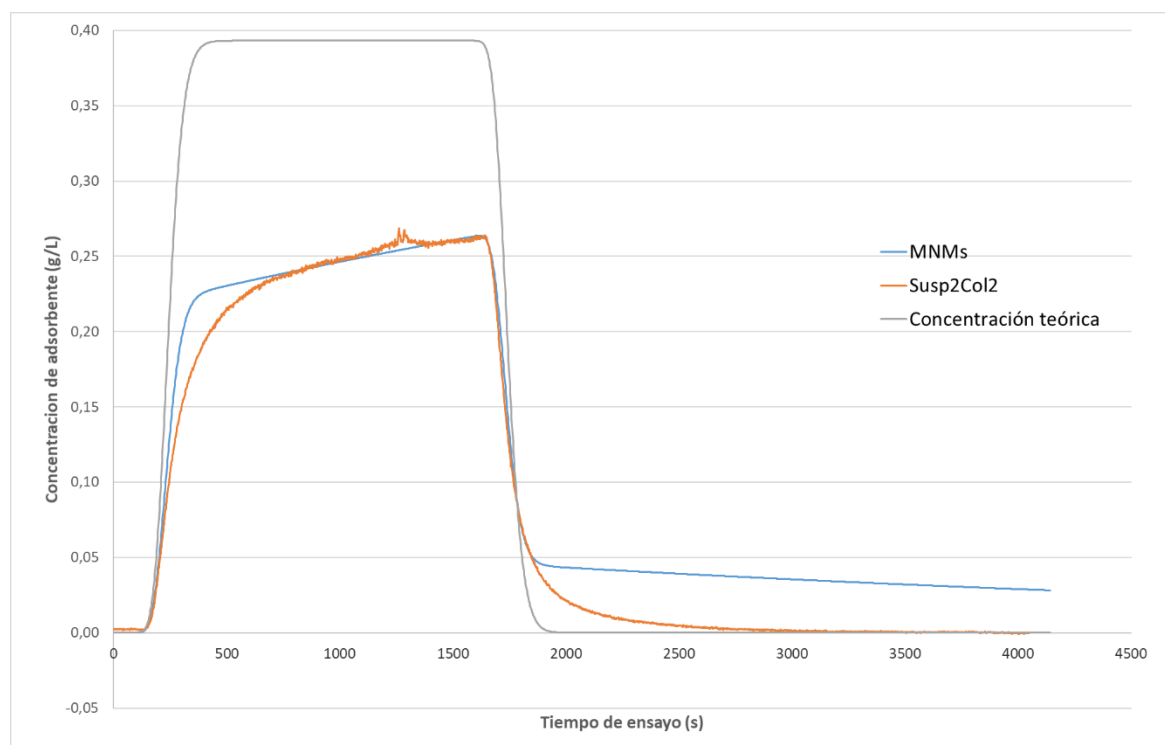


Figura 4.22: Datos experimentales y simulación del ensayo de inyección de partículas Susp2Col2

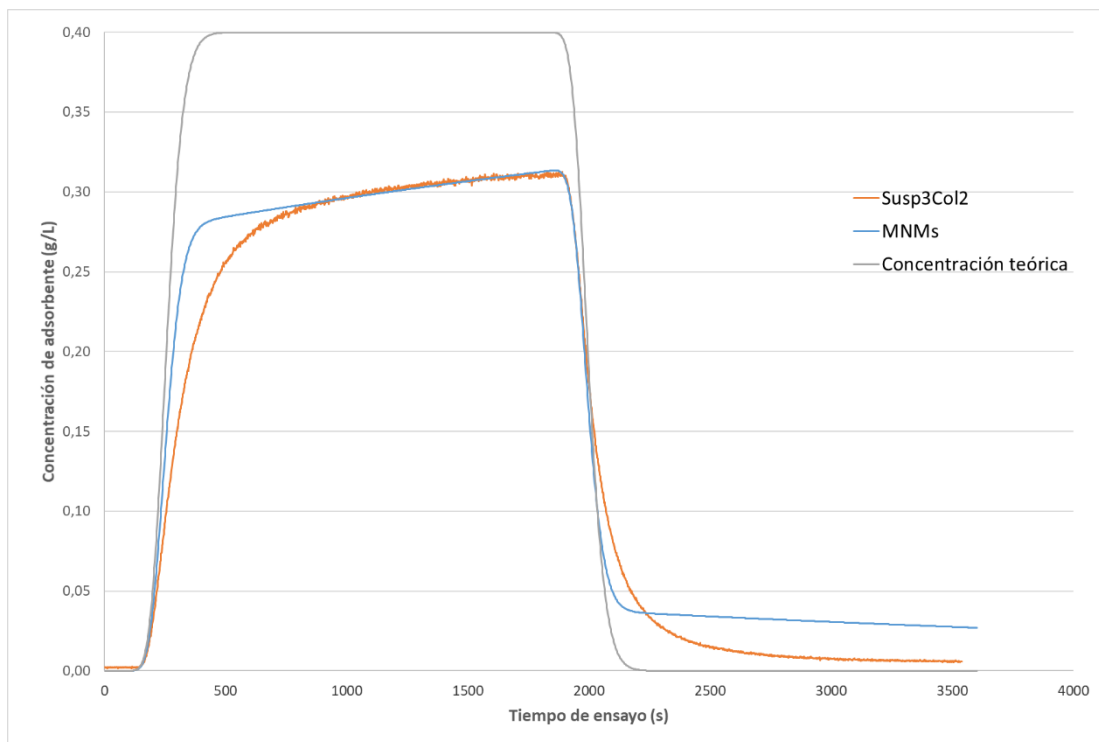


Figura 4.23: Datos experimentales y simulación del ensayo de inyección de partículas Susp3Col2

De la misma manera como ocurre con el modelado del ensayo de la columna 1, se observa como las curvas de las figuras anteriores muestran la misma rigidez en el tramo de subida de concentración.

Además, se puede percibir que no se alcanza el valor máximo teórico de concentración de las suspensiones inyectadas en ninguna de las tres experiencias, debido a que en esta columna también se producía una retención del sólido, pero en un grado mucho menor respecto al de la primera columna. Este hecho es lógico, ya que el sólido adsorbente inyectado en la primera columna tenía un tamaño mayor y, por tanto, era más propenso a interaccionar con ésta.

En estos ensayos de la segunda columna se aprecia, después de la bajada, una liberación posterior de más partículas (curva azul), pero que no llega a compensar la diferencia de áreas entre las curvas gris y naranja. Esto indica que también se produce una retención de partículas dentro de la columna.

En términos de porcentaje, se determinó que se logra alcanzar un 77,65% (Susp1Col2), 68,29% (Susp2Col2) y 78,19% (Susp3Col2) de la concentración teórica para los ensayos realizados, luego de un tiempo de inyección de 50, 21 y 32 minutos respectivamente.

En comparación al porcentaje de concentración alcanzado en la experiencia de transporte en la columna 1 (68,44% luego de 71 minutos), se puede constatar que se produce una reducción considerable del tiempo de inyección necesario para alcanzar un porcentaje similar en la columna 2, al ser necesarios aproximadamente 21 minutos en total, tal y como ocurre en el ensayo "Susp2Col2".

Este menor tiempo de inyección necesario para alcanzar una mayor concentración del sólido en el medio, se consigue gracias a la reducción del tamaño de partícula del adsorbente OH-U mediante el proceso de tamizado (Lote 4). De esta manera existe una menor retención del sólido y, por tanto, se consigue hacer pasar una mayor cantidad del mismo a través del sistema.

Por otra parte, la diferencia existente entre la tendencia de los datos experimentales y la curva de simulación en el tramo de estabilización final, es otro aspecto bastante evidente de las representaciones gráficas de los ensayos en la columna 2.

Esta diferencia en el decrecimiento de las curvas puede estar relacionado a que las partículas inyectadas no poseen un solo tamaño y por eso no se describe correctamente este tramo de la curva, y, por otra parte, también influyen los fundamentos teóricos mediante los cuales el software describe la desorción de las partículas del medio poroso, tal y como se comenta en el apartado teórico del presente trabajo.

4.9 Comparativa de ensayos de transporte de partículas

Para finalizar el análisis de los ensayos de inyección de suspensiones de partículas de adsorbente sonicado OH-U, se ha realizado una comparativa de las experiencias realizadas en ambas columnas, tomando en consideración los parámetros ajustados al modelo de transporte empleado, así como también la diferencia en el tamaño de sólido inyectado.

En primer lugar, en la Tabla 4.15 se muestran los parámetros del modelo *Straining* que el software permite ajustar, aquí se debe comentar que se ha mantenido un valor de 0,432 para el parámetro β_{str} , ya que en diversos estudios se obtuvo que este número provee una buena descripción de la distribución espacial de las partículas retenidas. (Bradford and Bettahar 2006)

Tabla 4.15: Parámetros ajustados del modelo *Straining* para el modelado de los ensayos de transporte de partículas

Parámetro\Ensayo	Susp1Col1	Susp1Col2	Susp2Col2	Susp3Col2
Constante cinética de adsorción "attachment" $\rightarrow k_{att}$ (1/s)	5,80E-03	9,50E-03	8,80E-03	5,23E-03
Constante cinética de desorción "detachment" $\rightarrow k_{det}$ (1/s)	9,80E-05	3,50E-04	2,80E-04	2,60E-04
β_{str}	0,432			
k_{att}/k_{det}	59,18	27,14	31,43	20,12

Seguidamente, si se observan los valores ajustados para la constante cinética de adsorción es notorio como todas poseen un mismo orden de magnitud, y en el caso de los ensayos de la segunda columna, se puede apreciar cómo se produce una disminución en el valor de este factor.

Este decrecimiento puede estar relacionado a que los intersticios del medio poroso que se bloquean por las partículas retenidas, quedan obturados en su mayoría tras el primer ensayo experimental, y aun cuando sigue ocurriendo una adsorción, ésta ocurre en menor grado.

Por otra parte, analizando los valores de la constante cinética de desorción, se observa una mayor diferencia en el orden de dicho factor entre los ensayos de la columna 2 y el de la primera columna. De esta forma, se constata numéricamente que la desorción ocurre en menor grado en la experiencia realizada en la columna 1.

Asimismo, también se observa que conforme se realizaron los ensayos a través de la segunda columna, la constante de desorción disminuye, lo cual es congruente con el descenso de la adsorción de partículas que se manifiesta en los valores de la constante de adsorción.

Por último, en la Tabla 4.15 se ha realizado el cociente entre ambas constantes cinéticas, ya que este cociente indicaría unas condiciones hipotéticas de equilibrio de concentraciones de partículas entre sólido y líquido. Este valor, permite constatar que la retención de partículas producida en la primera columna es casi 2 veces la que se produce en la segunda, lo que se manifiesta también en los dos órdenes de magnitud de diferencia entre las constantes del ensayo “Susp1Col1”.

En la Figura 4.24 se expone la retención de partículas en ambas columnas una vez acabados los ensayos experimentales. En esta imagen se ve como la acumulación del adsorbente es mucho mayor y más comprimida en la primera columna, en el tramo de entrada de la misma, caso contrario a la segunda columna, en la cual la retención está más distribuida a lo largo de la misma, aun cuando la mayor parte también se encuentra en la entrada.

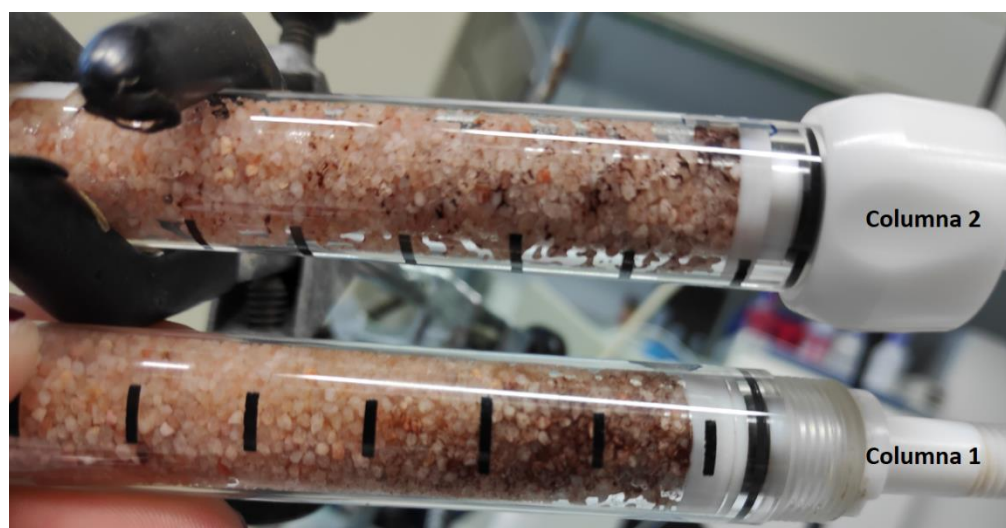


Figura 4.24: Retención de partículas a la entrada de las columnas empleadas para el estudio de transporte de partículas

En relación a la retención de adsorbente a lo largo de las columnas, el software de simulación MNMs también aporta datos del perfil de concentración de partículas retenidas en el sólido (S) y totales, dentro de la longitud del medio poroso. En la Figura 4.25 se representan estos perfiles para los 4 ensayos de inyección de adsorbente que se realizaron. El tiempo de referencia es el final de la inyección de partículas.

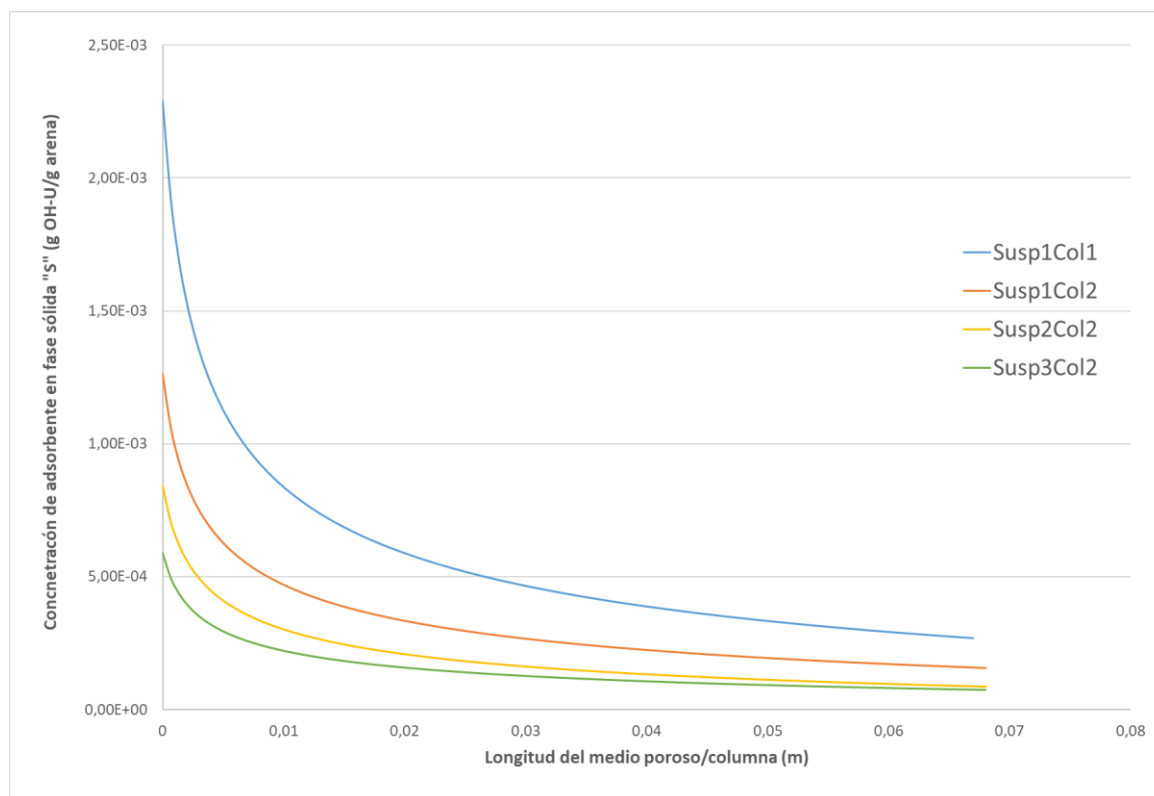


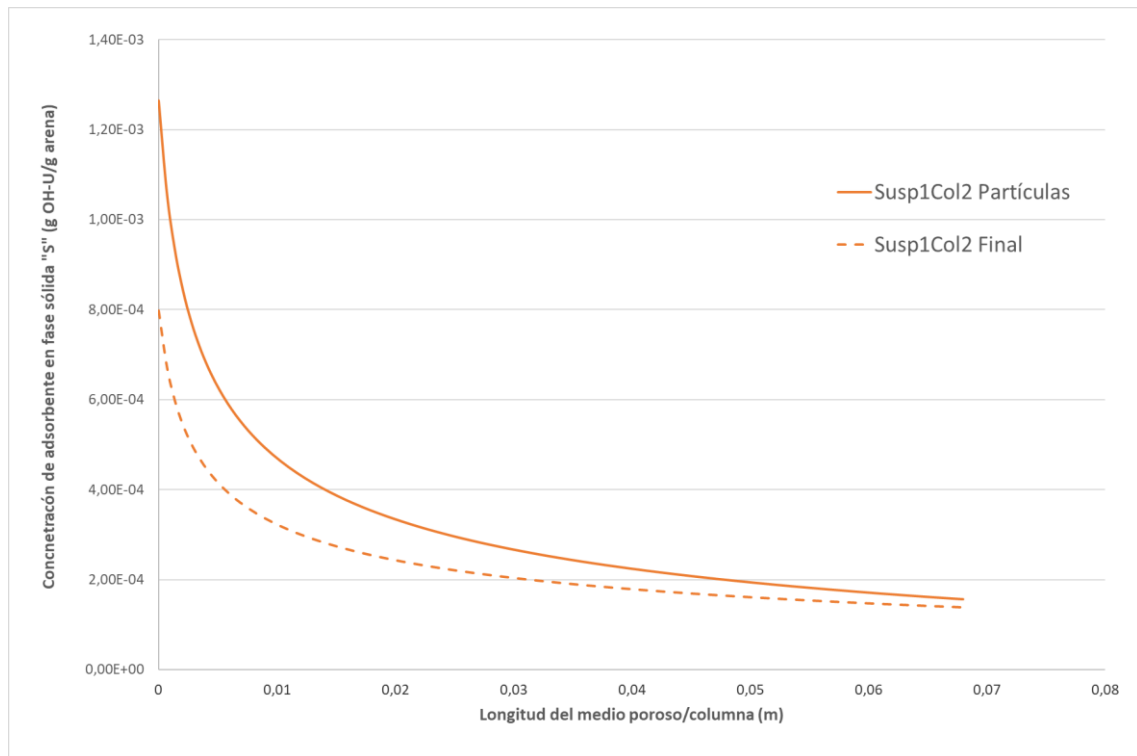
Figura 4.25: Perfiles de concentración de partículas en fase sólida (S) a lo largo de las columnas tras inyección de suspensión

En la representación gráfica anterior se manifiesta con claridad, nuevamente, que existe más retención de partículas en la primera columna (curva de color azul), y además se debe resaltar que, para todos los ensayos realizados, las partículas quedan mayormente retenidas en el primer centímetro de las columnas.

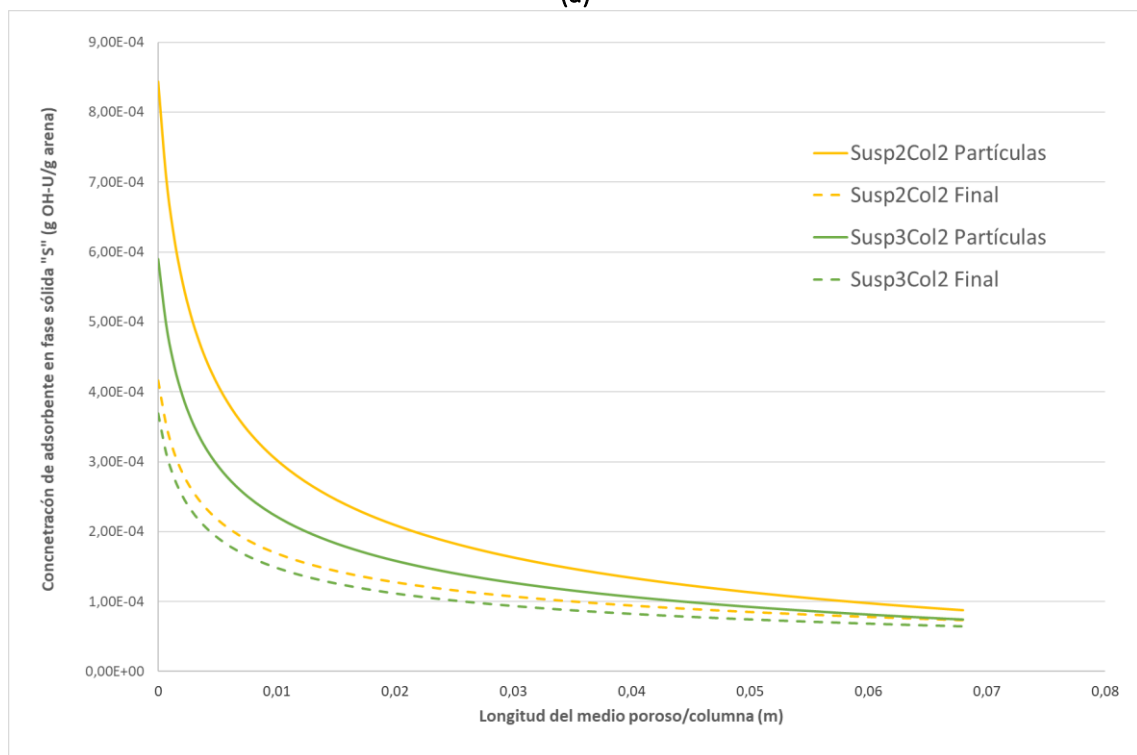
Puesto que en el ensayo realizado en la primera columna solamente se inyectó la suspensión de partículas, los perfiles de concentración de las experiencias de la segunda columna también están referidos únicamente a esta etapa, con el fin de poder compararlos.

Por otro lado, los perfiles mostrados en la Figura 4.25 no permiten analizar si la inyección de la solución de CMC produce algún cambio en los perfiles de concentración de partículas dentro de la columna, aun cuando se cree que el modelo estudiado no describe correctamente esta fase del ensayo.

Por ello se procedió a representar en la Figura 4.26 perfiles de concentración tras la inyección de partículas y al final de cada ensayo, para las experiencias realizadas en la columna 2.



(a)



(b)

Figura 4.26: Perfiles de concentración de partículas en fase sólida (S) a lo largo de la columna 2 tras inyección de suspensión y final de experimento

En lo que respecta a la figura anterior, se puede apreciar cómo, para las tres experiencias realizadas, la inyección de la solución de carboximetilcelulosa parece reducir la cantidad de sólido retenida en el tramo de entrada de la columna.

Por último, otro de los recursos disponibles en el software de simulación de transporte de partículas es el balance másico estimado a partir de los datos experimentales y los inputs introducidos para cada una de las simulaciones, a partir del cual se puede tener una idea, en términos numéricos, de la recuperación y acumulación del sólido inyectado.

En la Tabla 4.16 se muestran los factores más relevantes del balance másico para cada ensayo realizado, tomando como referencia el tiempo de inyección de partículas. Los porcentajes de acumulación en fase sólida y en fase líquida hacen referencia a la cantidad de partículas retenidas en el medio poroso (arena) y en la disolución dentro de la columna, respectivamente.

El término “Partículas expulsadas de la columna” representa el porcentaje de las mismas que no quedan retenidas en la columna, respecto a la cantidad total inyectada, y, finalmente, el porcentaje de partículas recuperadas es un parámetro que no forma parte del balance másico, y hace referencia también a las partículas expulsadas, pero considerando todo el ensayo experimental (inyección de partículas y CMC).

De este conjunto de datos se debe resaltar que, gracias a la reducción de tamaño realizada en el adsorbente sonificado OH-U, se consigue recuperar un 10% más del sólido inyectado en las experiencias de la columna 2 respecto a la primera columna.

Por otro lado, se debe comentar que conforme se realizan los ensayos en la columna 2, la tendencia es de un aumento en el porcentaje de partículas recuperadas, aun cuando en la segunda experiencia el valor porcentual sea menor al de la primera, ya que esto se debe a que el tiempo de inyección de partículas del ensayo “Susp2Col2” es el menor de todos (Tabla 4.12).

Debido a que, como se comentó anteriormente, la retención de partículas ocurre en gran medida en el primer ensayo de inyección, la tendencia observada de recuperar más sólido conforme se realizan más experiencias es congruente debido a que, por saturación de los espacios intersticiales de menor tamaño, disminuye la cantidad de sólido retenido.

De igual forma, también debe destacarse que el balance másico permite comprobar como la retención de partículas en fase sólida es más del doble de la que se produce en fase líquida, llegando incluso a ser casi 5 veces mayor en el ensayo de la primera columna.

Tabla 4.16: Datos del balance de masa obtenido de MNMs para el estudio de transporte de partículas

	Acumulación en fase sólida (% másico)	Acumulación en fase líquida (% másico)	Partículas expulsadas de la columna (% másico)	Partículas recuperadas (% másico)
Susp1Col1	34,76	6,45	58,64	57,60
Susp1Col2	32,28	7,28	60,48	69,24
Susp2Col2	35,66	12,75	51,63	63,40
Susp3Col2	24,20	12,78	62,97	76,12

En definitiva, la implementación del modelado a partir del software MNMs ha resultado bastante favorable en el estudio del transporte de partículas en un medio poroso, ya que cuenta con varias herramientas que permiten estimar, estudiar y comparar el comportamiento de diversos ensayos experimentales.

5. Análisis del Impacto Ambiental

A lo largo del proyecto es importante considerar el posible impacto ambiental, negativo o positivo, asociado a la elaboración del mismo. Esto puede estar relacionado a la implementación del trabajo desarrollado en la resolución de problemas, a generación de residuos por uso de reactivos y materiales, o debido emisiones producidas por el uso de equipos que consumen energía eléctrica.

La finalidad de analizar este impacto es identificar, cuantificar y prevenir todas las acciones llevadas a cabo que podrían causar una alteración al medio ambiente, algún ecosistema o a los seres humanos, o, por otra parte, determinar una utilidad factible en la resolución de una problemática ambiental mediante el trabajo realizado.

5.1 Impacto del proyecto

Previamente, Ada Ginesta realizó en su trabajo final de grado el estudio de la capacidad de adsorción que presenta el adsorbente de hierro frente al arsénico, resultando una opción bastante viable, incluso en mayor grado para el adsorbente sonicado respecto al granular (*Ginesta G. 2018*).

Este trabajo previo ha permitido estudiar en este proyecto el comportamiento de las partículas de adsorbente sonicado (OH-U) en suspensión, al ser inyectado a través de una columna que simula un medio poroso.

Así pues, este proyecto tiene una finalidad positiva en el impacto ambiental ya que el adsorbente seleccionado ha sido estudiado para poder implementarlo en tratamientos in-situ de aguas subterráneas contaminadas, lo cual aportaría una posible solución a un problema ambiental de la actualidad.

El hecho de poder tratar aguas subterráneas in-situ supone un ahorro económico considerable ya que no es necesario realizar una extracción del agua al exterior para poder tratarla.

De esta forma, se puede considerar que el balance ambiental del proyecto es positivo, ya que, aun considerando posibles residuos y emisiones generadas en la realización de éste, la información que se aporta sobre la posible aplicación del adsorbente en tratamiento de aguas contaminadas representa una ventaja para el medioambiente.

5.2 Impacto de materiales y reactivos

Se puede hacer una distinción de dos clases de residuos generados a lo largo del proyecto: los asimilables a residuos sólidos urbanos y los residuos de laboratorio.

Los residuos de la primera categoría hacen referencia a todo material tal como papel, vidrio, cartón, entre otros, que no representan un riesgo para el medio ambiente ya que no han estado en contacto con ninguna sustancia química. La gestión de este tipo de materiales se corresponde con la del manejo de residuos urbanos y las normativas de reciclaje.

Por otra parte, los residuos de laboratorio son aquellos materiales químicos o que han estado en contacto con alguna sustancia, que deben ser gestionados de una manera particular para poder reducir posibles impactos en el medio ambiente. A continuación, se comentan dichos residuos y su gestión.

5.2.1 Adsorbentes OH-G y OH-U

Las dos versiones de adsorbente, granular y sonicado, han sido empleadas constantemente a lo largo del proyecto. Estas partículas son materiales sólidos con poca reactividad en dicho estado, por lo cual no representan un riesgo para el medio ambiente. De igual forma, siempre se han mantenido guardados dentro de recipientes adecuados para evitar el contacto con el aire.

En concreto, las partículas del adsorbente sonicado presentan un tamaño micrométrico que al ser inhaladas pueden provocar problemas respiratorios. Por esta razón, se ha empleado una mascarilla de protección FFP3 cuando se ha trabajado con estas partículas y también con el sólido granular, ya que permite filtrar el 99% de partículas que miden hasta 0,6 micras.

Además, se han utilizado campanas de extracción para trabajar con una correcta ventilación, y otros equipos de protección individual (bata de laboratorio y guantes) para reducir el contacto con las partículas.

Finalmente, cuando los adsorbentes se encontraban en suspensión se han tratado como residuos que se han depositado en un contenedor para soluciones con metales pesados, que posteriormente se gestionan externamente.

5.2.2 Residuos líquidos: Soluciones de nitrato de sodio o CMC

El nitrato de sodio es un sólido granular de color blanco que puede actuar como comburente, y por tanto debe ser tratado con cuidado en presencia de llamas. En el caso del proyecto solamente se ha utilizado para preparar las soluciones de trazadores que se han inyectado a través de la columna, por lo cual no ha existido riesgo de generar combustión.

Debido a que puede ocasionar irritación ocular grave, se ha empleado guantes al momento de manejarlo, para evitar contacto con la piel.

Finalmente, al desechar este material se ha hecho como solución de nitrato en agua, la cual se ha vertido dentro de un recipiente rotulado para soluciones acuosas inorgánicas, para realizar la gestión externa correspondiente.

Por otra parte, la carboximetilcelulosa sódica empleada no está clasificada como una sustancia peligrosa por contacto directo, aun así, se utilizaron guantes para manejar dicho sólido. En este caso solamente se generaron residuos líquidos que fueron recogidos en un recipiente reservado para soluciones acuosas orgánicas, que posteriormente se gestionan pertinentemente.

5.2.3 Residuos materiales contaminados

Los materiales sólidos que estuvieron en contacto con sustancias químicas que podrían ser perjudiciales para el medio ambiente, tales como guantes, tubos Falcon, jeringuillas, papel absorbente y cualquier otro material de laboratorio de un solo uso, fueron depositados en el bidón de residuos sólidos contaminados que se encuentra en cada laboratorio, para su posterior gestión.

5.3 Impacto de emisiones

Por último, es importante analizar las emisiones de gases o vapores que pueda generar la realización del proyecto. En este caso no hay emisiones directas producidas por ensayos realizados en el laboratorio, solamente se deben tener en cuenta las posibles emisiones generadas por el uso de equipos que consumen energía eléctrica.

El consumo energético del proyecto se resume en la siguiente tabla, donde se expone la potencia de cada aparato o equipo según el fabricante, y las horas de uso aproximadas de cada uno de ellos, a partir de lo cual se calcula la energía consumida por cada uno de ellos.

Tabla 5.1: Energía consumida por los aparatos eléctricos empleados en el trabajo

Equipo/Aparato	Potencia (W)	Horas de uso (h)	Energía consumida (kWh)
Espectrofotómetro Ocean Optics	2,00	25	0,05
Balanza Analítica	4,50	5	0,02
Fuente de luz Ocean Optics	15,00	25	0,38
Agitador rotatorio	27,00	20	0,54
Espectrofotómetro Specord Plus	73,00	12	0,88
Bomba Peristáltica	100,00	25	2,50
Espectrofotómetro Shimadzu	140,00	2	0,28
Baño de ultrasonido grande	150,00	3	0,45
Baño de ultrasonido pequeño	160,00	15	2,40
Tamizadora	400,00	1	0,20
Vitrina de gases	400,00	5	2,00
Centrifugadora	440,00	2	0,88
Dispensor Ultra Turrax	500,00	80	40,00
Estufa	600,00	72	43,20
Total			93,77

Una vez se tiene el consumo total, se pueden estimar las emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2 , SO_2 y NO_x) de acuerdo a los factores de emisión publicados, del último año reportado, en el Observatorio de la Electricidad de la organización World Wildlife Fund (WWF) (García Monzón 2016).

En la Tabla 5.2 se muestran los valores de las emisiones vinculadas al consumo energético del proyecto realizado.

Tabla 5.2: Emisiones de gases de efecto invernadero asociadas al consumo energético del trabajo

Gas	Factor de emisión (g gas/kWh consumido)	Emisiones totales (g gas)
CO_2	174,000	16316,59
SO_2	0,366	34,32
NO_x	0,261	24,47

Aun cuando no se pueden comparar estas emisiones con límites legales ya que, las legislaciones existentes están dirigidas a grandes compañías y fuentes masivas de emisiones que generan toneladas de gases periódicamente, se puede comentar que el consumo energético del proyecto, que se realizó en aproximadamente 4 meses, es mucho menor al consumo mensual promedio de un hogar en España, que está alrededor de 270 kWh. (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía 2017)

Conclusiones

Una vez finalizado el apartado experimental del presente trabajo, las conclusiones que pueden obtenerse, de acuerdo a los objetivos planteados y los ensayos realizados, son las siguientes:

- El proceso de sonicación a escala de laboratorio durante 90 minutos, permite disgregar el adsorbente granular comercial y obtener un sólido con una distribución granulométrica donde 90% de las partículas poseen un diámetro por debajo de 50,30 μm (Lote 3). Así también, se ha verificado que, conforme se realiza un mayor tiempo de sonificado se obtiene una mayor señal de absorbancia, y la forma del espectro no se ve alterada.
- El proceso de tamizado contribuye a la eliminación de partículas de gran tamaño, reduciendo el diámetro máximo del 90% de las partículas desde 50,30 μm (Lote 3) a 44,50 μm (Lote 4), y, además, eliminando los tamaños por encima de 80 μm (alrededor de un 3% de las partículas en el lote 3).
- Se ha constatado mediante el análisis de contenido de hierro que, el porcentaje expuesto por el fabricante es correcto (40% hierro).
- Se ha comprobado que la estabilidad de las suspensiones aumenta conforme hay una mayor concentración de CMC, y también mejora cuando se reduce el tamaño de partícula.
- Se ha verificado que la concentración de 10 g/L de CMC es la que ha aportado los mejores resultados en cuanto a estabilidad de suspensiones, permitiendo que se reduzca menos de un 10% del valor de absorbancia inicial dentro de un periodo de 20 minutos.
- Se ha confirmado que existe una relación lineal entre la señal de absorbancia y la concentración de partículas de las suspensiones en un intervalo comprendido entre 0,05 g/L OH-U y 0,40 g/L OH-U, tanto para el lote 3 como para el lote 4 de adsorbente.
- Se ha comprobado que, la determinación de la porosidad de las columnas por métodos estáticos (pesadas de columna) y dinámicos (ensayos de trazador con nitrato de potasio y ajuste con MNMs) proporcionan resultados bastante similares, pero es recomendable emplear ambas metodologías para reducir las posibles fuentes de error.
- El modelado de los ensayos de trazador con el software MNMs representan un estudio muy conveniente para determinar la dispersividad del medio, ajustar correctamente la porosidad a un valor asociado al comportamiento real del sistema, y comparar la tendencia de datos experimentales.
- Los estudios de análisis del contenido de hierro realizados a diferentes muestras de las suspensiones permitieron comprobar que la concentración inyectada es similar a la nominal.
- Se ha verificado que en los ensayos de inyección de partículas no se alcanzan las concentraciones o señales de absorbancia teóricas debido a que se producen interacciones entre el adsorbente y el medio poroso. Estas interacciones se han descrito apropiadamente mediante el modelo de transporte de partículas denominado *Straining*.
- Una vez realizados los primeros ensayos de transporte de partículas se ha constatado que el tamaño de partículas del adsorbente juega un papel importante en el desarrollo de dichos experimentos, ya que la retención en el medio poroso aumenta conforme las partículas son más grandes.

- El ajuste del modelo *Straining* permite corroborar, mediante el cociente de sus constantes cinéticas, que la retención de partículas ocurre en mayor medida en los ensayos de la primera columna (Lote 3), y a su vez, los perfiles de concentración obtenidos muestran que esta obstrucción se produce en el tramo inicial de la columna.
- El balance másico de los ensayos de inyección de adsorbente ha proporcionado información para confirmar que la retención de partículas en fase sólida es más del doble de la que se genera en fase líquida.
- Se ha evidenciado la gran utilidad del software MNMs en la simulación de ensayos de transporte de partículas, ya que, aun cuando presenta algunas discrepancias, permite comparar la tendencia de ensayos respecto a diferentes modelos teóricos, posee herramientas que aportan balances másicos y perfiles de concentración, lo cual facilita el análisis de este tipo de estudios.

Evaluación Económica

En esta sección se evalúan los costes asociados a la realización del proyecto, los cuales se han dividido en las siguientes partes: Material fungible, material inventariable, estudios externalizados y, recursos humanos.

Material Fungible

En la Tabla EE.1 se muestran los costes referentes a los reactivos y materiales empleados, estos precios se han extraído de la página web del fabricante correspondiente (CMC: *Sigma Aldrich*, Nitrato de sodio: *PanReac AppliChem*, y arena: *AstralPool*).

Aun cuando no se ha empleado la cantidad total de la presentación comercial de los materiales, se ha contabilizado el precio de adquisición de los mismos. Es importante destacar que el aporte económico total de esta fracción del proyecto es bastante baja debido a que no se requieren numerosos componentes, y su precio no es elevado.

Tabla EE.1: Costes asociados a los reactivos y materiales empleados

Reactivo/Sustancia	Presentación comercial (kg)	Precio de venta (€)	Cantidad empleada (g)	Coste asociado al proyecto (€)
Carboximetilcelulosa de sodio	0,10	50,70	50,00	50,70
Nitrato de sodio	0,50	35,70	5,00	35,70
Adsorbente granular (OH-G)	1,00	1,00	25,00	1,00
Arena	25,00	8,50	30,00	8,50
Subtotal				95,90

Seguidamente, en la Tabla EE.2 se contabiliza el coste asociado a todo el material de laboratorio empleado, tanto si se consideran de un solo uso (guantes, parafilm, pipetas Pasteur plásticas, jeringas, ...) como si tienen una vida útil mayor, debido a que muchos de estos materiales son de vidrio y, por tanto, son propensos a deteriorarse de forma imprevista, aun cuando puedan ser reutilizados.

La información de costes se ha adquirido de la página web del fabricante y distribuidor de suministros de laboratorio *Vidrafoc*, para unificar la fuente de información, a excepción de los precios de las cubetas para espectrofotometría, que se obtuvieron de la página web del fabricante *Ocean Optics*.

Tabla EE.2: Costes asociados al material de laboratorio

Material	Unidades	Precio (€/ud)	Coste asociado al proyecto (€)
Vidrio de reloj	3	2,35	7,05
Espátula cuchara-escoplo acero inoxidable (2 ud)	1	5,30	5,30
Frasco lavador o piseta	2	6,31	12,62
Pipeta graduada (10 mL)	2	7,35	14,70
Pipeta aforada (25 mL)	1	7,95	7,95
Cápsula de porcelana (80 x 20 mm)	3	9,51	28,53
Pera de goma para pipeta	2	9,85	19,70
Vaso de precipitado 600 mL	4	10,50	42,00
Cubetas de plástico para espectrofotometría	10	12,00	120,00
Pipeta graduada (25 mL)	1	12,10	12,10
Matraz (25 mL)	8	14,93	119,44
Guantes (100 ud)	1	14,95	14,95
Matraz aforado (100 mL)	6	17,95	107,70
Vaso de precipitado 1000 mL	2	17,95	35,90
Parafilm Lámina de cierre	1	25,30	25,30
Puntas de pipeta 1,0 a 5,0 mL (75 ud)	1	25,40	25,40
Matraz (500 mL)	1	26,50	26,50
Vaso de precipitado 2000 mL	1	29,50	29,50
Pipetas Pasteur plásticas 3 mL (500 ud)	1	32,84	32,84
Matraz aforado (1 L)	1	38,68	38,68
Jeringas plásticas 10 mL (100 ud)	1	40,58	40,58
Mascarilla 3M 8835 (5 ud)	1	44,35	44,35
Cubetas de cuarzo para espectrofotometría	2	90,00	180,00
Tamiz 40 µm	1	99,75	99,75
Tubos Falcon 50 mL (500 ud)	1	111,51	111,51
Mortero ágata	1	145,00	145,00
Subtotal			1347,35

Material inventariable

Por otra parte, el material inventariable está directamente relacionado a los equipos de laboratorio, puesto que estos componentes son los que no presentan un rápido deterioro y su vida útil es considerable.

Los costes asociados a estos equipos se muestra en la Tabla EE.3, en la cual se ha estimado que éstos tienen una vida útil de 5 años para el cálculo del valor amortizado de los mismos, y también considerando una duración de 3 meses para el trabajo experimental del proyecto.

El precio de adquisición de los equipos se ha obtenido de las páginas web de los fabricantes descritos en el apartado de Materiales y Metodología Experimental.

De esta manera, el coste de los equipos, considerando el periodo de amortización y de duración del trabajo experimental, se calcula de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Coste total amortizado(€)} = \frac{\text{Coste total (€)}}{\text{Vida útil (meses)}} \cdot \text{Duración del proyecto (meses)} \quad (\text{EE.1})$$

Tabla EE.3: Precios de adquisición y costes amortizados del material inventariable

Equipo	Precio (€)	Amortización (€/mes)	Coste asociado al proyecto (€)
Espectrofotómetro Specord Plus	8800,00	146,67	440,00
Espectrofotómetro Shimadzu	5000,00	83,33	250,00
Fuente de luz y cable de fibra óptica Ocean Optics	2405,00	40,08	120,25
Espectrofotómetro Ocean Optics	3700,00	61,67	185,00
Celda de flujo tipo Z	800,00	13,33	40,00
Balanza Analítica	4718,00	78,63	235,90
Bomba Peristáltica	2347,00	39,12	117,35
Dispensor Ultra Turrax	1337,00	22,28	66,85
Accesorio Dispensor Ultra Turrax	966,00	16,10	48,30
Baño de ultrasonido grande	855,00	14,25	42,75
Baño de ultrasonido pequeño	425,00	7,08	21,25
Tamizadora	1400,00	23,33	70,00
Centrifugadora	2872,00	47,87	143,60
Agitador rotatorio	1391,00	23,18	69,55
Estufa	1690,00	28,17	84,50
Vitrina de gases	7102,00	118,37	355,10
Desionizador de agua	11737,00	195,62	586,85
Subtotal			2877,25

Servicios externalizados

Seguidamente, también se ha considerado el coste de los estudios de laboratorio externalizados, considerando las tarifas presentadas por los centros donde fueron realizados (Tabla EE.4). El ensayo de granulometría se llevó a cabo en el centro multiescala de la UPC, y el análisis del contenido de hierro se realizó en el Centro Tecnológico Eurecat.

Tabla EE.4: Costes de los estudios de laboratorio externalizados

Estudios externalizados	Tiempo total de estudio (h)	Tarifa (€/h)	Coste asociado al proyecto(€)
Análisis del contenido de hierro	2	142,80	285,60
Granulometría para el OH-U	2	100,00	200,00
Subtotal			485,60

Recursos humanos

Por último, en la Tabla EE.5 se muestran los costes referidos a los recursos humanos involucrados en la elaboración del proyecto. Asimismo, en la Figura EE.1 se representa mediante un diagrama de Gantt, la distribución de las principales labores desarrolladas en el trabajo.

En este caso las tareas de redacción, investigación bibliográfica y trabajo de laboratorio son realizadas por una sola persona con un rango ingenieril junior, pero se considera un precio de hora de trabajo diferente para cada labor, de acuerdo a la categoría laboral requerida para la realización de las misas.

Así también, se tiene en cuenta el rol del supervisor del proyecto que, por tener un mayor nivel de conocimiento, posee un precio por hora de trabajo mayor.

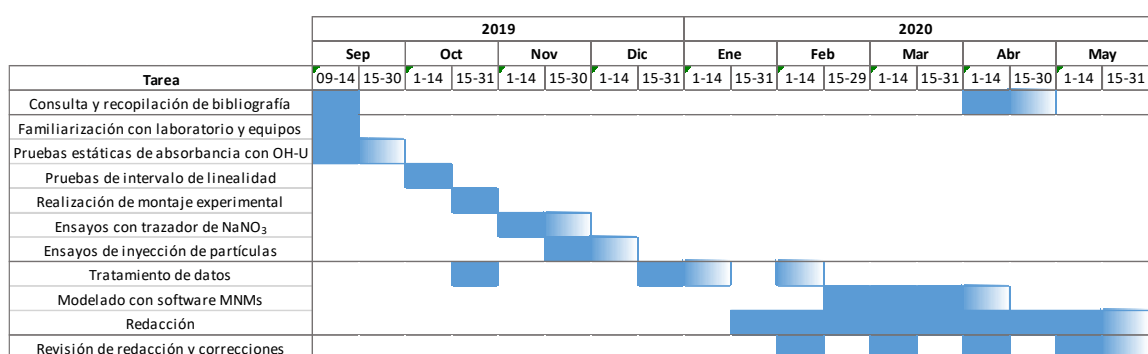


Figura EE.1: Diagrama de Gantt del trabajo

Tabla EE.5: Costes de recursos humanos

Tarea	Horas de trabajo (h)	Categoría laboral	Precio (€/h)	Coste asociado al proyecto (€)
Investigación y búsqueda de bibliografía	50	Becario	10,5	525,00
Trabajo de redacción	300	Ingeniero Junior	20	6000,00
Supervisor	80	Ingeniero Senior	40	3200,00
Trabajo de laboratorio	300	Analista	15	4500,00
Subtotal				14225,00

Una vez considerados todos los apartados de la evaluación económica, se obtiene un total de costes directos, desglosados anteriormente, de 19030,10 € tal y como se muestra en la Tabla EE.6.

En el total de costes directos no se han tenido en consideración impuestos, servicios básicos (agua, electricidad, gas, gestión de residuos, entre otros) o cualquier otro tipo de coste indirecto.

Por esta razón, se ha añadido un monto adicional del 15% del total de costes directos, para abarcar los costes indirectos, y por último, se aplica el 21% correspondiente al IVA para determinar el coste total del proyecto, también mostrado en la Tabla EE.6.

Tabla EE.6: Resumen de costes del trabajo

Concepto de gasto	Coste asociado al proyecto (€)
Material inventariable	2877,25
Estudios externalizados	485,60
Material fungible	1443,25
Recursos humanos	14225,00
Total costes directos	19031,10
Costes indirectos (15%)	2854,67
IVA (21%)	4596,01
Total	26481,78

Finalmente, en la Figura EE.2 se muestra la representación gráfica de la distribución del coste total del trabajo realizado. En este gráfico se puede observar como la menor fracción es la de estudios externalizados, lo cual es congruente ya que, la mayoría del trabajo experimental se llevó a cabo en las mismas instalaciones.

Así también, lo más evidente es que más de la mitad del coste total está vinculado a los recursos humanos, puesto que se requieren niveles de formación concretos para tratar e interpretar los resultados obtenidos, así como también para realizar el trabajo experimental.

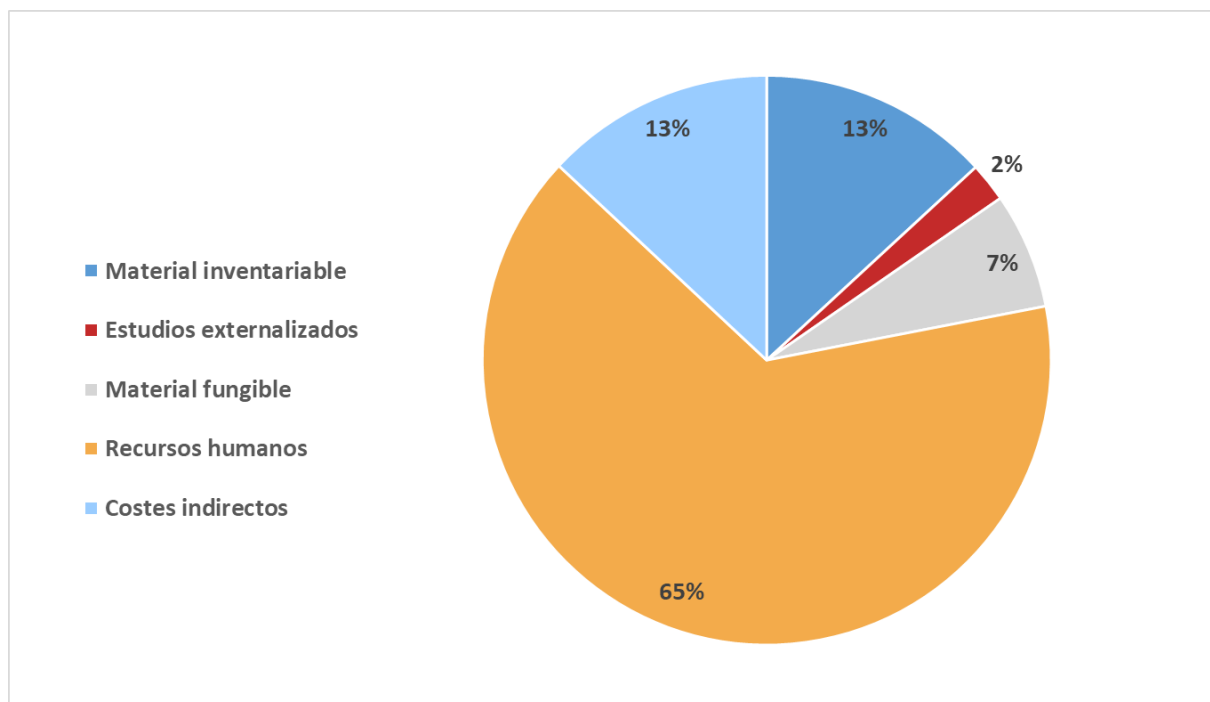


Figura EE.2: Distribución del coste total del trabajo

Bibliografía

- Akpor, O. B., and M. Muchie. 2010. "Remediation of Heavy Metals in Drinking Water and Wastewater Treatment Systems: Processes and Applications." *International Journal of Physical Sciences* 5 (12): 1807–17.
- Álvarez-Benedí, J., R. Muñoz-Carpena, A. Heguedas, S. Bolado, and A. Socorro. 1998. *Progresos En La Investigación En Zona No Saturada*. Edited by Arsenio González, Diego Orihuela, Emilio Romero, and Ramón Garrido. Valladolid.
- Bianco, Carlo, Tiziana Tosco, Rajandrea Sethi, Pauline Van Gaans, Johan Valstar-Deltares, and Amir Raoof. 2017. "Forecasting Nanoparticle Transport in Support of In Situ Groundwater Remediation." *CL:AIRE & NanoRem Bulletin* 6: 1–6.
- Bradford, Scott, and Mehdi Bettahar. 2006. "Concentration Dependent Transport of Colloids in Saturated Porous Media." *Journal of Contaminant Hydrology* 82 (1–2): 99–117.
- Bradford, Scott, Jirka Simunek, Mehdi Bettahar, Martinus Van Genuchten, and Scott Yates. 2003. "Modeling Colloid Attachment, Straining, and Exclusion in Saturated Porous Media." *Environmental Science & Technology* 37 (10): 2242–50.
- Bradford, Scott, Scott Yates, Mehdi Bettahar, and Jirka Simunek. 2002. "Physical Factors Affecting the Transport and Fate of Colloids in Saturated Porous Media." *Water Resources Research* 38 (12): 63-1-63–12.
- Coloma González, Estel Lara. 2018. "Modelling of the Mobility of Nanoparticles in Porous Media Applied to Groundwater Remediation." Universitat Politècnica de Catalunya. Trabajo Final de Grado.
- Crittenden, J., R. Rhodes, D. Hand, K. Howe, and G. Tchobanoglous. 2012. *MWH's Water Treatment: Principles and Design*. Edited by Inc John Wiley & Sons. 3rd ed. Hoboken.
- European Environmental Agency. 2000. "Management of Contaminated Sites in Western Europe; Topic Report No 13/1999," no. 13: 179.
- Ferrer O., Berta. 2018. "Recuperació de Fosfats En Aigües Residuals a Escala de Laboratori Mitjançant l'ús de Nanopartícules d'òxi-Hidròxids de Ferro." Universitat Politècnica de Catalunya. Trabajo Final de Grado.
- Fu, Fenglian, and Qi Wang. 2010. "Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review." *Journal of Environmental Management* 92: 407–18.
- García Monzón, Raquel. 2016. "Observatorio de La Electricidad WWF España Anual 2016." Consulted in April 2020. http://awsassets.wwf.es/downloads/oe_anual_2016.pdf.
- Gastone, Francesca, Tiziana Tosco, and Rajandrea Sethi. 2014. "Guar Gum Solutions for Improved Delivery of Iron Particles in Porous Media (Part 1): Porous Medium Rheology and Guar Gum-Induced Clogging." *Journal of Contaminant Hydrology* 166 (October): 23–33.
- Ginesta G., Ada. 2018. "Estudi a Escala de Laboratori de l'ús de Nanopartícules d'oxi-Hidròxids de Ferro per l'eliminació d'arsènic En Aigües Subterrànies." Universitat Politècnica de Catalunya. Trabajo Final de Grado.
- Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía. 2017. "Consumos Del Sector Residencial En España. Resumen de Información Básica." Consulted in April 2020. https://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_Documentacion_Basica_Residencial

_Unido_c93da537.pdf.

Karn, Barbara, Todd Kuiken, and Martha Otto. 2009. "Nanotechnology and in Situ Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks." *Environmental Health Perspectives* 117 (12): 1823–31.

Klimkova, Stepanka, Miroslav Cernik, Lenka Lacinova, and Jaroslav Nosek. 2008. "Application of Nanoscale Zero-Valent Iron for Groundwater Remediation: Laboratory and Pilot Experiments." *NANO: Brief Reports and Reviews* 3 (4): 287–89.

Kobus, Helmut. 2000. *Soil and Groundwater Contamination and Remediation Technology in Europe*. Edited by K. Sato and Y. Iwasa. *Groundwater Updates*. 1st ed. Tokyo: Springer Japan.

Kretzschmar, Ruben, Michal Borkovec, Daniel Grolimund, and Menachem Elimelech. 1999. "Mobile Subsurface Colloids and Their Role in Contaminant Transport." *Advances in Agronomy* 66 (C): 121–93.

Malvern Panalytical. 2020. "Técnica Medición de Tamaño de Partícula Por Difracción Láser." Consulted in May 2020. <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/light-scattering/laser-diffraction>.

Mueller, Nicole C, Jürgen Braun, Johannes Bruns, Miroslav Černík, Peter Rissing, David Rickerby, Bernd Nowack, et al. 2012. "Application of Nanoscale Zero Valent Iron (NZVI) for Groundwater Remediation in Europe." *Environmental Science Pollution Research* 19 (August): 550–58.

Nelson, Kirk E, and Timothy R Ginn. 2007. "Refining Colloid Filtration Theory for Nanoparticle Transport in Porous Media." *Fall Meeting of the American Geophysical Union*. Dec. 10- Dec. 14. San Francisco.

Oughton, Deborah, Melanie Auffan, Steffen Bleyl, Julian Bosch, Jan Filip, Norbert Klaas, Jonathan Lloyd, and Frank Van der Kammer. 2015. "Analytical Methods for In-Situ Determination of Nanoparticles Fate." *NanoRem*. Deliverable WP 6.

Powell, R. M., Robert W. Puls, D. W. Blowes, J. L. Vogan, R. W. Gillham, P. D. Powell, D. Schultz, T. Sivavee, and Rich Landis. 1998. "Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation." *U.S. Environmental Protection Agency. EPA/600/R-98/125*. Boston.

Pujol, A. 2019. "Estudi de La Mobilitat i Reactivitat de Micro i Nanopartícules de Calcita En Medis Porosos." Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya. Trabajo Final de Grado.

Sanders, Laura L. 1998. *A Manual of Field Hydrogeology*. New Jersey: Prentice Hall.

Torkzaban, Saeed, Scott A. Bradford, Martinus Th van Genuchten, and Sharon L. Walker. 2008. "Colloid Transport in Unsaturated Porous Media: The Role of Water Content and Ionic Strength on Particle Straining." *Journal of Contaminant Hydrology* 96 (1–4): 113–27.

Torkzaban, Saeed, Jiamin Wan, Tetsu K Tokunaga, and Scott A Bradford. 2012. "Impacts of Bridging Complexation on the Transport of Surface-Modified Nanoparticles in Saturated Sand." *Journal of Contaminant Hydrology* 136–137: 86–95.

Tosco. 2009. "MNM1D: A Numerical Code for Colloid Transport in Porous Media: Implementation and Validation." *American Journal of Environmental Sciences* 5 (4): 517–25.

Tosco, Tiziana, Carlo Bianco, and Rajandrea Sethi. 2018. "Colloid Transport in Porous Media: Interaction Mechanisms and Governing Equations." In *MNMs: A Modelling Tool for Nanoparticle Transport in Porous Media*. Torino: Politecnico di Torino.

- Tosco, Tiziana, Marco Petrangeli Papini, Carolina Cruz Viggi, and Rajandrea Sethi. 2014. "Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Groundwater Remediation: A Review." *Journal of Cleaner Production* 77: 10–21.
- Tufenkji, Nathalie, Garrett Miller, Joseph Ryan, Ronald Harvey, and Menachem Elimelech. 2004. "Transport of Cryptosporidium Oocysts in Porous Media: Role of Straining and Physicochemical Filtration." *Environmental Science Technology* 38 (22): 5932–38.
- U. S. Environmental Protection Agency. 2015. "Ground Water Contamination: Magnificent Ground Water Connection." New England. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/mgwc-gwc1.pdf>.
- Waller, Roger M. 1982. "Contamination of Groundwater." *Ground Water and the Rural Homeowner, Pamphlet, U.S. Geological Survey*. Consulted in May 2020. https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/contamination-groundwater?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects.
- Yao, Kuan-Mu, Mohammad T Habibian, and Charles R O'melia. 1971. "Water and Waste Water Filtration: Concepts and Applications." *Environmental Science and Technology* 5 (11): 1105–12.
- Zhang, Wei-Xian, Chuan-Bao Wang, and Hsing-Lung Lien. 1998. "Treatment of Chlorinated Organic Contaminants with Nanoscale Bimetallic Particles." *Catalysis Today* 40: 387–95.
- Zolla, Valerio, Rajandrea Sethi, and Antonio Di Molfetta. 2007. "Performance Assessment and Monitoring of a Permeable Reactive Barrier for the Remediation of a Contaminated Site." *American Journal of Environmental Sciences* 3 (3): 158–65.

Anexo A

- Propiedades y características del adsorbente

Substance group	:	ferric(III)-oxidhydrat	
Formula	:	FeO(OH)	
Ferric contents (Fe ³⁺)	:	minimum 40 % based on solid content	
Ferric hydroxide contents	:	minimum 70 % based on solid content	
Residual moisture	:	maximum 15%, typically 10%	
Colour	:	auburn	
Bulk density	:	675 ± 50 g/l (0 – 0,15 mm bead diameter) 650 ± 50 g/l (0,15 – 1,0 mm bead diameter) 625 ± 50 g/l (1,0 – 2,0 mm bead diameter) 600 ± 50 g/l (2,0 – 4,0 mm bead diameter)	
Condition	:	granular	
Specific surface, BET	:	approx. 300 m ² /g	
Total porosity	:	approx. 70 %	
Available bead diameters	:	0,0 - 0,15mm 0,15 - 2,0 mm 0,5 - 2,0 mm 2,0 - 4,0 mm 4,0 - 8,0 mm additional bead diameters on request	
Undersized particles	:	maximum 10 %	
Oversizes particles	:	maximum 20%	
content of heavy metals			
Heavy metal	chem. formula	contents [mg/kg sc]	typical contents [mg/kg sc]
arsenic	As	< 100	60 – 80
lead	Pb	< 50	30 – 40
cadmium	Cd	< 1,5	0,8 – 1,3
chromium	Cr	< 10	4 – 6
copper	Cu	< 10	2 – 4
nickel	Ni	< 50	25 - 35
mercury	Hg	< 0,2	0,05 – 0,1
zinc	Zn	< 100	50 – 70
thallium	Tl	< 0,2	< 0,2

Figura A.1: Características del adsorbente. Fuente: Fabricante

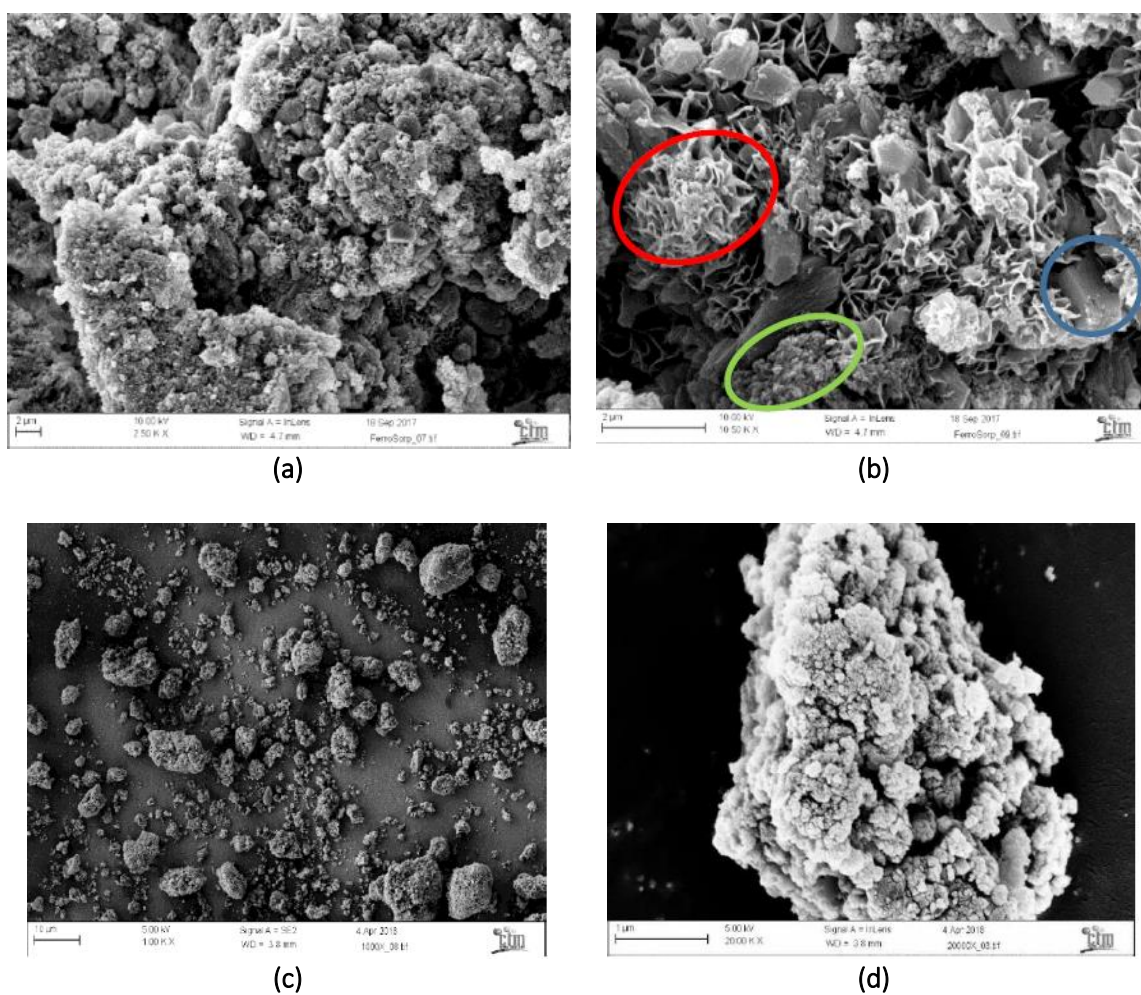


Figura A.2: Fotografías SEM del adsorbente granular y sonicado durante 15 minutos. (a): OH-G a 2,50 KX. (b): OH-G a 10,50 KX. (c): OH-U a 1,00 KX. (d): OH-U a 20,00 KX. (Ginesta G. 2018)

Tabla A.1: Valores de área superficial específica obtenidas por técnica BET (Brunauer, Emmet & Teller). (Ginesta G. 2018)

	OH-G	OH-U
Superficie interna ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	199,7	160,2

Anexo B

De acuerdo a la caracterización química realizada para el adsorbente, tal y como se describe en el apartado 4.2, también se realizó dicho procedimiento para algunas muestras de suspensiones tomadas de diferentes ensayos durante el proyecto.

En la Tabla B.1 se muestra una recopilación de las muestras analizadas, junto a la comparación de la concentración teórica de adsorbente preparada, y la obtenida mediante el análisis del contenido de hierro.

Tabla B.1: Descripción de las muestras de suspensiones analizadas para determinar el contenido de adsorbente

Muestra	Descripción	Concentración teórica de adsorbente (mg/L)	Concentración medida de adsorbente (mg/L)	%Desviación de concentración
M1	Muestra preparada por pesada directa de sólido (Lote 3)	400,00	452,49	13,22
M2	Muestra preparada por pesada directa de sólido (Lote 3)		514,53	28,63
M3	Muestra preparada por dilución de una solución madre de 1000 mg/L (Lote 3)		421,25	5,31
M4	Muestra preparada por dilución de una solución madre de 1000 mg/L (Lote 3)		354,14	-11,46
M5	Muestra de la suspensión inyectada en el montaje con columna 1 [Susp1Col1] (Lote 3)		411,41	2,85
M6	Muestra de la suspensión inyectada en el montaje con columna 2 [Susp1Col2] (Lote 4)		365,44	-8,64
M7	Muestra de la suspensión inyectada en el montaje con columna 2 [Susp2Col2] (Lote 4)		393,20	-1,70

En esta tabla se observa que, la mayor desviación de concentración está presente en las muestras preparadas por pesada directa del adsorbente, lo cual está relacionado a que no se consigue una homogenización de la suspensión debido a la pequeña cantidad de sólido pesada para un bajo volumen de suspensión preparado.

Estas muestras (M1 y M2) se utilizaron para realizar pruebas puntuales de absorbancia, pero debido a disparidades obtenidas en los resultados, se descartaron y se optó por realizar diluciones a partir de suspensiones más concentradas, o preparar volúmenes de suspensión mayores a 100 mL por pesada directa.

Finalmente, el aspecto más importante a destacar es que para las 3 muestras de suspensiones inyectadas al montaje experimental con columna, tanto la 1 como la 2, se obtiene un porcentaje de desviación menor al 10%, por lo cual se puede sostener el argumento de que se ha inyectado la concentración teórica deseada.

Anexo C

Para realizar la calibración de la bomba peristáltica empleada en el montaje experimental de la Figura 3.14, primero se procedió a determinar la densidad de la solución de concentración 10 g/L de CMC, ya que esta sería el fondo de las suspensiones de adsorbente.

En la siguiente tabla se muestran los datos para la determinación de la densidad, a partir de la cual se estableció una densidad promedio de 0,995 g/mL.

Tabla C.1: Datos para la determinación de la densidad de la solución de 10 g/L CMC

$m_{\text{matraz}} \text{ (g)}$	$m_{\text{matraz+líquido}} \text{ (g)}$	$m_{\text{líquido}} \text{ (g)}$	$\rho_{\text{líquido}} \text{ (g/mL)}$
25,549	50,382	24,833	0,993
	50,457	24,908	0,996
	50,417	24,868	0,995

Finalmente, se procedió a calibrar la bomba peristáltica como se describió en el apartado 3.4.8, y los datos tomados para dicho ensayo se muestran en la Tabla C.2. Estos valores se representaron gráficamente y se realizó un ajuste para comprobar la linealidad de dichos datos, la cual resultó bastante alta, tal y como se muestra en la Figura C.1.

Tabla C.2: Datos de la calibración de la bomba peristáltica

Indicador de velocidad de la Bomba	$m_{\text{matraz}} \text{ (g)}$	$m_{\text{cilindro+líquido}} \text{ (g)}$	$m_{\text{líquido}} \text{ (g)}$	$V_{\text{líquido}} \text{ (ml)}$	$Q_{\text{líquido}} \text{ (ml/min)}$
10	71,499	74,286	2,787	2,802	0,560
20		78,631	4,345	4,368	0,874
30		84,944	6,313	6,346	1,269
40		92,459	7,515	7,554	1,511
50		101,551	9,092	9,140	1,828
60		112,701	11,150	11,208	2,242
70		125,251	12,550	12,616	2,523
80	71,734	86,500	14,766	14,843	2,969
90		103,344	16,844	16,932	3,386
99	71,786	91,581	19,795	19,899	3,980

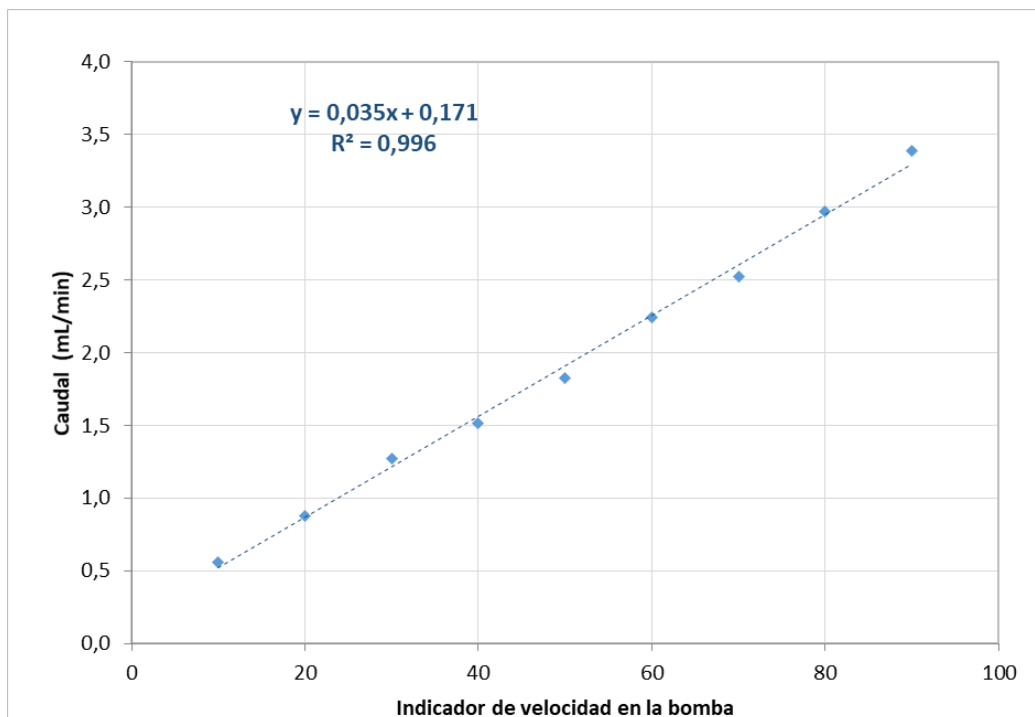


Figura C.1: Regresión de los datos de la calibración de la bomba peristáltica

Anexo D

En ambos estudios se requiere especificar el valor de densidad de la arena, para lo cual se ha escogido como referencia el valor empleado en la bibliografía, de 2650 kg/m^3 (Gastone, Tosco, and Sethi 2014).

- Instrucciones de uso del software MNMs para ensayos de inyección de trazador

Se inicia el programa y se procede a crear un nuevo proyecto, seguidamente se selecciona el tipo de estudio como “Transport Simulation” y a continuación el proceso principal del experimento, que para este caso es “Solute Transport” y se escoge una solución analítica para el modelado de los datos experimentales “Analytical solution”.

A continuación, se deben introducir los parámetros o propiedades del sistema, que para estos estudios son: longitud de columna, radio de la columna, caudal experimental, densidad de las partículas de arena, dispersividad y la porosidad.

Por otra parte, se deben colocar los intervalos de tiempo correspondientes a las diferentes soluciones inyectadas junto al valor estimado de absorbancia que se desea alcanzar. En este tipo de experimentos hay dos intervalos para inyección de agua desionizada (inicio y final del experimento), y otro que está referido a la inyección del trazador.

Finalmente se importan los datos experimentales mediante un archivo .xls, y se procede a aplicar la simulación con el botón “Run simulation”, lo cual permite que aparezca una curva de color azul superpuesta a una de color negro, esta última corresponde a los datos experimentales.

- **Instrucciones de uso del software MNMs para ensayos de inyección de suspensión de partículas de adsorbente OH-U**

Se inicia el programa y se procede a crear un nuevo proyecto, seguidamente se selecciona el tipo de estudio como “Transport Simulation”, posteriormente se escoge el proceso principal del experimento que en este caso corresponde a transporte de partículas “Micro- and nano-particles transport”, más específicamente el caso “Column transport test: 1D simulation”.

Después se especifica si el fluido es newtoniano, y el tipo de modelo de transporte de partículas a estudiar, que en este caso se ha decidido emplear “Straining”. A continuación, se especifican los datos de la columna (longitud, radio, y porosidad), de la arena (densidad y diámetro medio de partícula) y el caudal experimental y al dispersividad.

Por último, se deben especificar los valores aproximados de los parámetros de interacción (k_a y k_d), así como también un exponente “straining” asociado al modelo de transporte escogido.

El siguiente paso en la configuración del proyecto corresponde a introducir los intervalos de tiempo de inyección de las diferentes soluciones, junto al valor estimado de absorbancia que se alcanza. En este tipo de experimentos hay dos intervalos de inyección, inicio y fin del experimento, de solución de agua y CMC (10g/L), y otro referido a la inyección de la suspensión.

Finalmente se importan los datos experimentales mediante un archivo .xls, y se procede a aplicar la simulación con el botón “Run simulation”, lo cual permite que aparezca una curva de color azul superpuesta a una de color negro, esta última corresponde a los datos experimentales.

Anexo E

A partir de los resultados obtenidos del presente trabajo y, en conjunto a información de otros trabajos previos realizados en el mismo grupo de investigación, se realizó un poster para el congreso “SETAC SciCon. SETAC Europe 30th Annual Meeting” realizado on-line entre el 3 y 7 de mayo del 2020. El poster presentado se muestra en la siguiente figura.

MOBILITY OF MICRONIZED MATERIALS IN GROUNDWATER BY USING ON-LINE ABSORPTION SPECTROMETRY

V. Martí, A. Florido, K. Torres-Rivero, A. Pujol, A. Carreras



Barcelona Research Center in Multiscale Science and Engineering-EEBE, Department of Chemical Engineering, Technical University of Catalonia (UPC), Barcelona, Spain, email: vicens.marti@upc.edu
Avda. Eduard Maristany 16, Barcelona 08019

INTRODUCTION

Engineered micro and nanoparticles suspensions are being used for in-situ remediation of groundwater. A key point for success of the application is the stability and the mobility of the particles in the saturated zone. In order to study the two phenomena at lab scale, on-line detection methods are needed.

Optical methods are a good choice because particles use to form colloidal suspensions that disperse and absorb the visible light and, thus, attenuation of the light could be measured by using molecular spectrophotometers. In these cases, there is a linearity range of concentration where the measured absorbance is linear with concentration. Absorbance depends on the size, shape and kind of the material, thus is not an absolute analysis method [1] but, if distribution of specific particles is fixed, it could be a valid method for the study of concentration of nanoparticles such as zerovalent metals [2], iron (hydro)oxides [3] and other single layer graphene oxide [4].

The present study shows the results of the lab-scale use of an on-line absorption spectrometry method focused in the study of the stability and mobility at lab scale of micronized calcite and commercial iron(III) hydroxide as a possible alternative for in-situ elimination of divalent metals or arsenic with particles.

MATERIALS AND METHODS

The studied particles were: industrial micronized calcite (mCA) and slurry calcite (sCA) and sonicated iron(III) hydroxide (mIH). Fig. 1 shows the size of these materials by using Laser Diffraction in suspensions and Scanning Electron Microscopy (SEM) on dry samples.

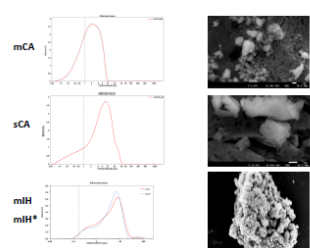


Figure 1-Granulometry and SEM pictures

Results for each material for both techniques were similar, indicating lack of agglomeration. Approx. sizes were: mCA 0.1-10 µm, sCA 0.1-20 µm and mIH 1-40 µm and mIH* 1-50 µm respectively. mIH samples had a very high internal surface, contrasting with CA samples.

Stability and linearity tests

Visible absorbance was the chosen analytical technique to follow stability and linearity. To improve the stability of the suspensions, the addition of Sodium Carboxymethylcellulose (CMC) showed to decrease the sedimentation. (Figure 2-a)

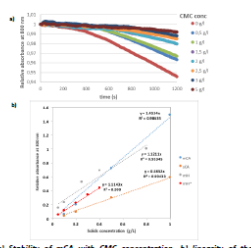


Figure 2-a) Stability of mCA with CMC concentration -b) linearity of the studied suspensions

Linearity of the pseudo-absorbance with particle concentration (Figure 2-b) showed to be linear in a range up to 1 g/l ($\lambda=800$ nm for mCA and sCA and $\lambda=500$ nm for mIH and mIH* samples). In the case of CA materials, higher sizes of particles (sCA) showed lower pseudo-absorbance.

Mobility tests setup

The setup used to study the mobility of the materials (Figure 3) was composed of [1] Ultra Turax T 18 stirrer, that was submerged into the suspension [2] and operated at more than 6000 rpm. The homogenized suspension was pumped through A-B-C path using a peristaltic pump DINKO D-25 plus [3] into a glass column of 1 cm of diameter and 6-7 cm of length, which was filled with silica sand [4]. The column output (D) was connected to a Z-shape cell of 1 cm pathlength [5] for the study of the particles suspension optical response. An acquisition system controlled by the OceanView software was also connected to the Z cell: Light source DH-mini [6] and spectrophotometer FLAME-S-UV-VIS-ES [7] to collect on-line all the data related to the optical system response. Finally, from the on-line experimental data obtained, modelling of the interaction of particles with the sand is calculated by using the simulation software MNMs [2,3,4] 2018 version.

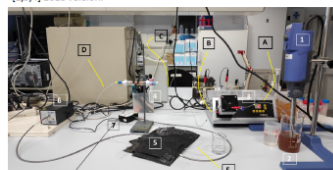


Figure 3-Experimental setup for the particle mobility study (mIH)

MOBILITY OF MICRONIZED MATERIALS

Column characterization

The characterization of the sand column was performed by using static and dynamic tests. Static weight and volume measurements allow to determine column porosity with a void volume around of 2 cm³. Dynamic methods allow to determine the void volume of the system (column plus tubing and part of Z-shape cell) by using nitrate solutions monitored in UV range as tracer (Figure 4). Results were fitted successfully by using MNMs and showed no tracer retention.

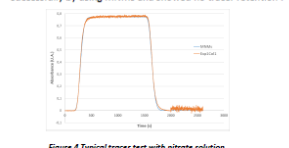


Figure 4 Typical tracer test with nitrate solution

Afterwards, excitation wavelength was changed to visible range (500 to 800 nm) and the background solution of the suspensions were pumped. Calcite and iron hydroxide suspensions experiments were performed with flows ranging from 0.4 to 0.8 cm³/min and Pore Volumes (PV) ranging 4 to 8. After suspension injection, the background solution was pumped again to recover the signal baseline.

Modelling straining and blocking mechanisms

Straining mechanism retains particles in the column due to the difficulty to pass through pores. Blocking mechanism limits the interaction of particles with column due to saturation of the walls.

Straining could be important when the ratio d_p/d_{pore} is more than 1-2% (d_p =percentile 90% of particle diameter and d_{pore} =percentile 10% of the sand column). As $d_{pore}=1000$ µm, this means that particles with d_p higher than 10-20 µm could suffer this mechanism. This means that all the tested materials except mCA are prone to this mechanism.

mCA behavior at 0.25 g/l (Figure 5) could be explained either by the blocking or straining effect, but at 0.5g/l straining mechanisms fitted better.

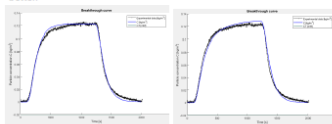


Figure 5 Modelling of mCA (0.25 g/l) by using blocking (left) and straining (right) mechanisms

The evidence of straining mechanisms acting on the column was obtained with mIH material (highest size), as it could be seen in figure 6, where particles were retained at the entrance of the columns during injection. Due to this fact mIH was sieved below 50 µm, obtaining mIH* material. Fitting curves of mIH and mIH* injection are shown in Figure 7.



Figure 6-Straining effect observed at the entrance of the column for mIH

The fitting curves agree with the straining model. The concentration at the exit was lower than value at the injection (grey line). In curve a) the particles were injected all the time, showing the accumulation shown in Figure 6. In the case b) CMC replaced again the particle suspension

The theoretical model predicted a release of particles when CMC was injected again (blue line), but the real release was lower, indicating that some particles have been retained in the column, also in the case of mIH*.

Table 1 shows first-order adsorption and desorption constants for mIH and mIH*, indicating higher retention (k ratio) for mIH case.

Parameters	mIH	mIH*
K_a (1/s)	5.80E-03	8.80E-03
K_d (1/s)	9.80E-03	2.80E-04
β	0.432	
K_a/K_d	59.18	31.43

Table 1 Fitting values for straining model

Figure 7 Modelling of a) mIH and b) mIH* results by using straining model. Grey line shows the case of theoretical no interaction

CONCLUSIONS

Stable suspensions of micronized materials with different sizes were characterized and showed a linear pseudo-absorbance with concentration up to 1 g/L.

A setup for the injection of these particles through a sand column, equipped with an on-line visible absorbance detector at the exit, allowed to obtain an absorbance signal that could be used for particle concentration monitoring.

Due to its particle size, the studied micronized solids showed retention in the columns due to straining mechanisms that retained particles during injection phase. First order adsorption and desorption constants (K_a and K_d) were fitted successfully with MNMs soft.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research work was performed under the funding of project NANOREMEDIATION (CGL2017-87216-GB-3-R) and from Spanish Ministry of Economy and AEI/FEDER-UE.

MNMs software has been kindly supplied from Politecnico di Torino by Dr. Carlo Bianco.

Silvia Tortajada is also acknowledged for initial experiments with calcite

Dr. Jose Antonio Benito is acknowledged for the calcite samples supply and its characterization.

REFERENCES

- [1] Stewart, J.E. (1955). Absorption of Radiant Energy by Solid Particles in Suspension. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 54(1), 41-46.
- [2] Hosseini, S.M.; Tosco, T. (2013). Transport and retention of high concentrated nano-Fe/Cu particles through highly flow-rated packed sand column. Water Research, 47 (1), 326-338.
- [3] Bianco, C., Patiño-Higuera, J. E.; Tosco, T.; Tiraferri, A.; Sethi, R. (2017) 'Controlled Deposition of Particles in Porous Media for Effective Aquifer Nanoremediation', Scientific Reports, 7(1), 1-10.
- [4] Bianco, C., Tosco, T. and Sethi, R. (2016) 'A 3-dimensional micro- and nanoparticle transport and filtration model (MNM3D) applied to the migration of carbon-based nanomaterials in porous media', Journal of Contaminant Hydrology, 193, 10-20.

Figura E.1: Poster presentado en el Congreso Europeo Anual de SETAC